

Série A, n° 2853

N° d'ordre :

3724

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André LACAM

PREMIÈRE THÈSE :

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS
DANS LES FLUIDES EN FONCTION DE
LA PRESSION (1200 ATMOSPHÈRES) ET DE LA TEMPÉRATURE (200° C)**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 Décembre 1955, devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS

Président.

R. LUCAS

P. LAFFITTE

B. VODAR

} *Examineurs.*

Série A, n° 2853

N° d'ordre :

3724

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André LACAM

PREMIÈRE THÈSE :

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS
DANS LES FLUIDES EN FONCTION DE
LA PRESSION (1200 ATMOSPÈRES) ET DE LA TEMPÉRATURE (200° C)**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 Décembre 1955, devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS

Président.

R. LUCAS

P. LAFFITTE

B. VODAR

} Examinateurs.



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algebre supérieure	PETIT	T Biologie maritime
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	QUENEY	T Météor. et dyn. atmosphérique
R. LEVY	T Physiologie comparée	GALLIEN	T Embryologie
FOCH	T Mécanique physique et Expér.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale	DE CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
JOB	T Chimie générale	THELLIER	T Physique du globe
PRENANT	T Anatomie et Histol. Comparées	AUDUBERT	T Electrochimie
GARNIER	T Géométrie supérieure	L'HERITIER	T Génétique
PERES	T Mécanique des fluides et appl.	GRIVET	T Radioélectricité
LAUGIER	T Physiologie générale	PONCIN	T Mécanique des fluides
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	THIRY	T Mécanique appliquée
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appl.	DUBREIL	T Arith. et théor. des nombres
G. DARMOIS	T Calc. des prob. et Phys. Math.	QUELET	T Chimie organique
J. BOURCART	T Géogr. phys. et Géol. dynam.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
Mme JOLIOT-CURIE	T Physique nucléaire et radio-activité.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
PLANTEFOL	T Botanique	CUVILLIER	T Géol. struct. et Géol. appliquée
CABANNES	T Recherches physiques	JUNG	T Pétrographie
GRASSE	T Evol. des êtres organisés	TRILLAT	T Chimie physique
PREVOST	T Chimie organique	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.)
BOULIGAND	T Applic. de l'analyse à la Géométrie	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste
CHAUDRON	T Chimie appliquée	VASSY	Physique de l'atmosphère
WYART	T Minéralogie	DESTOUCHES	Théories physiques
TEISSIER	T Zoologie	M. PRUVOST	T Géologie
MANGENOT	T Biologie végétale	AMIEL	T Chimie (P.C.B.)
P. AUGER	T Physique quantique et Relat.	HOCART	T Minéralogie
MONNIER	T Physiologie des fonctions	J.P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.)
PIVETEAU	T Géologie	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	MAY	Biologie animale (P.C.B.)
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CHOQUET	T Calcul diff. et Intégral
LAFFITTE	T Chimie générale	FELDMANN	Biologie (P.C.B.)
FAVARD	T Mécanique générale	GUINIER	T Physique (P.C.B.)
COULOMB	T Physique du globe	JOST	T Biologie (P.C.B.)
Mlle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.)	FORTET	T Calcul des probabilités
CHRETIEN	T Chimie minérale	SCHWARTZ	T Méth. Math. de la Physique
P. DRACH	T Zoologie	CHOUARD	T Physiologie végétale
KASTLER	T Physique	MALAVARD	T Aviation
EPHRUSSI	T Génétique	BRELOT	T Calcul différentiel
WURMSER	T Biol. physico-chimique	NORMANT	T Chimie (P.C.B.)
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)	BENARD	Chimie (P.C.B.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	BUVAT	Botanique (E.N.S.)
LUCAS	T Physique	DUGUE	T Statistiques mathématiques
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.)
ARNULF	T Optique appliquée	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
M. MORAND	T Physique	ULRICH	T Physiologie végétale
SOLEILLET	T Physique	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée
FORTIER	T Mécan. expér. des fluides	KIRRMANN	T Théories chimiques
DANJON	T Astronomie	CHADEFAUD	Botanique
FROMAGEOT	T Chimie biologique	DESTRIAU	Physique (M.P.C.)
LAPORTE	T Phys. génér. et radioact.	Mlle	
JANET	T Méc. anal. et Méc. céleste	LE BRETON	Physiologie générale
		SALEM	Mathématiques générales
		ESCLANGON	T Physique (P.C.B.)
		LELONG	T Mathématiques générales

Secrétaire Général Ch. MONIER

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS
DANS LES FLUIDES

A Monsieur le Professeur E. DARMOIS

Hommage de ma profonde

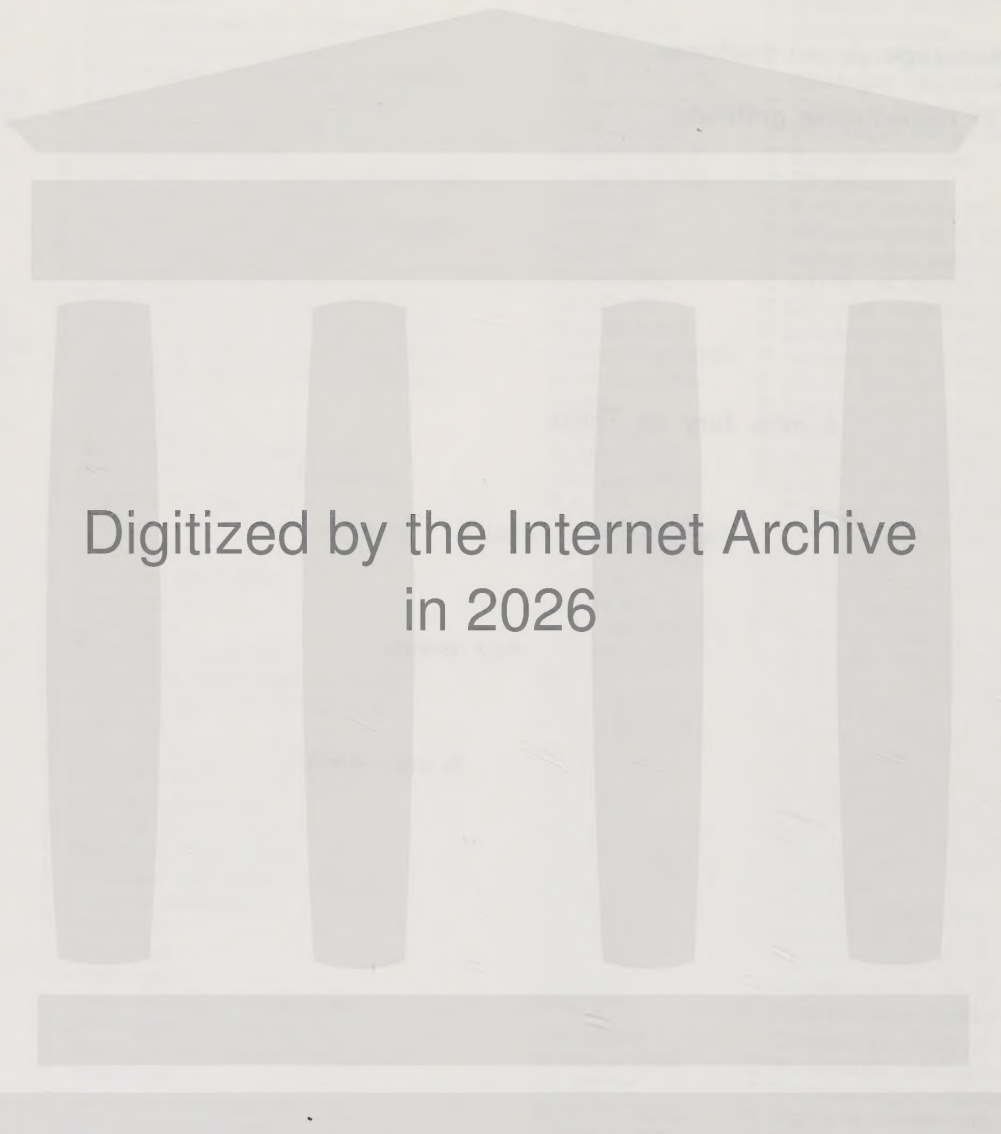
et respectueuse gratitude

A mon Jury de Thèse

Très respectueusement

Aux miens

A mes Amis



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0061

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS DANS LES FLUIDES

EN FONCTION DE LA PRESSION (1200 ATMOSPHÈRES)
ET DE LA TEMPÉRATURE (200 °C)

par

André LACAM

Docteur ès Sciences

L'auteur donne une description détaillée de l'appareillage, basée sur la méthode optique de Lucas et Biquard, qui lui a permis d'effectuer des mesures sur la célérité des ultra-sons dans les fluides en fonction de la pression (1200 atm) et de la température (200° C). Les résultats relatifs aux célérités dans l'argon, l'azote, le méthane et le propane sont aussi consignés dans cet article, ainsi que les valeurs des coefficients de compressibilité adiabatique et du rapport des chaleurs spécifiques qu'il a déduites des mesures de la célérité. Un dernier paragraphe est consacré à la comparaison entre les valeurs expérimentales et celles que l'on obtient à partir des coefficients du viriel théoriques.

INTRODUCTION

Au cours de ces dix dernières années, l'intérêt que présentent les ultra-sons comme moyen de recherche dans de nombreux domaines, est apparu plus évident avec les progrès réalisés par les techniques électroniques. Leurs applications sont innombrables, que ce soit en médecine, en géologie, en métallurgie, en chimie ou en physique. Au début, les physiciens cherchaient à produire des sons de fréquences élevées, soit pour examiner si des phénomènes de dispersion apparaissaient, soit pour rendre mesurable l'absorption des sons dans l'air : mesures difficilement accessibles avec les fréquences audibles pour lesquelles elle est très faible. Il a fallu attendre le développement de la technique des ondes ultra-sonores, créée en 1916 par P. Langevin, pour que ces recherches puissent être considérablement étendues.

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étudier de quelle façon se propageaient les ultra-sons dans les fluides fortement comprimés; de voir quelle était l'influence de la pression et l'action de la température sur leur propagation.

HISTORIQUE

Les premières recherches, qui avaient été entreprises avant la guerre de 1914-1918, avaient

pour but de déterminer l'absorption des sons dans l'air. Les premières tentatives furent effectuées par Galton, à l'aide d'un sifflet à air comprimé, qui lui permit de produire des sons d'une fréquence de 25 000 c/s. En 1900, Edelmann [1] reprend et perfectionne le sifflet de Galton et atteint aussi des fréquences de 170 000 c/s.

Avec W. Risicky [2], O. Lodge [3] et W. Altberg [4], c'est déjà vers l'utilisation des phénomènes électriques que sont orientées les tentatives. Ils produisent des étincelles électriques à l'aide d'un circuit oscillant et grâce à ce procédé atteignent des fréquences de l'ordre de 350 000 c/s. Avec ce même dispositif, Neklepajew [5] réalisa des sons dont la longueur d'onde dans l'air était de 0,83 mm (fréquence de 400 000 c/s).

Quand C. Chilowsky proposa, en 1915, de transformer en vibrations sonores les courants de hautes fréquences un pas considérable se trouvait franchi. Après diverses tentatives utilisant les récepteurs téléphoniques et les condensateurs chantants, P. Langevin donna la solution du problème grâce à la piézoélectricité du quartz découverte par P. et J. Curie et Lipmann [6] [7]. P. Langevin construisit le premier émetteur ultra-sonore [8] permettant d'obtenir des sons dont les fréquences s'étagent de quelques dizaines de milliers à plusieurs millions de

périodes par seconde. L'obtention de sons de fréquences élevées permettait d'avoir des faisceaux plus directs. Le problème de la détection se trouvant grandement facilité, les ultrasons devenaient très intéressants dans les ondes sous-marines.

P. Langevin et G.-W. Pierce, en ouvrant la voie dans le domaine de la production des ultrasons, permirent aux chercheurs de développer et de perfectionner différentes méthodes de mesures de la vitesse de propagation et de l'absorption des ondes sonores.

L'instrument de mesure le plus répandu certainement est l'interféromètre de Pierce [19]. Les possibilités de cet appareil sont très étendues en ce qui concerne la vitesse de propagation, tant dans les gaz que dans les liquides [10] [11] [12] [13], et l'absorption [14] [15] [16] [17].

Des perfectionnements d'ordre technique permirent d'employer cet instrument pour des recherches sous pression et à des températures importantes [18] [19] [20].

Une modification importante dans la technique interférométrique fut apportée par Richardson [21] qui utilisa un fil chaud pour explorer le champ soumis aux ondes ultra-sonores.

La plus importante rivale de la méthode interférométrique semble avoir été la méthode optique, mise au point simultanément en France par MM. Lucas et Biquard [22] et aux U.S.A. par MM. Debye et Sears [23]. Comme pour la méthode interférométrique, la méthode optique présente de nombreuses variantes [24] ... [34].

Nous ne nous étendrons pas longuement sur la méthode utilisant la pression de radiation des ondes. Elle semble à notre connaissance pratiquement abandonnée de nos jours. Rappelons cependant qu'elle permit à P. Biquard d'effectuer des mesures du coefficient d'absorption dans les liquides sous pression [35], qui comptent parmi les toutes premières mesures sérieuses effectuées sous fortes densités.

Une méthode qui tend à se répandre de plus en plus de nos jours, est basée sur la mesure du temps que met une onde acoustique pour parcourir une distance connue. Dans cette nouvelle technique, le quartz piézoélectrique est souvent employé comme émetteur et comme récepteur. Il devient aisé, connaissant les constantes mécaniques de l'appareil, de déduire la

vitesse des ultra-sons. De plus, en notant les amplitudes successives des divers échos consécutifs, il est possible de déterminer directement le coefficient d'absorption.

Après cet exposé succinct de quelques-unes des principales méthodes qui furent employées, voyons quelles sont les recherches qui ont été faites dans les fluides comprimés.

Citons les travaux de P. Biquard, relatifs à la propagation dans l'eau, qui fit des mesures dans un domaine de pressions allant jusqu'à 600 atmosphères [36], et ceux de G. Holton [37] qui étend les résultats de Biquard jusqu'à 6 000 atm.

D'autres expérimentateurs étudièrent les propriétés des fluides aux très basses températures, comme Van Itterbeck et ses collaborateurs [38], Mayper et Herlin [39], Schneider et Thiessen [40]. Mais à l'exception des deux derniers, qui travaillèrent avec des pressions maxima n'excédant pas 70 atmosphères, les autres expérimentateurs ne dépassèrent pas quelques atmosphères; toutefois les densités étaient souvent supérieures à 100 amagats. L'influence de la pression sur la vitesse de propagation dans ces conditions, a été étudiée par quelques chercheurs [41] [42] [43].

C'est dans l'étude de la région critique que les expérimentateurs se sont trouvés dans l'obligation de réaliser des pressions de quelque importance. Ces études ne nécessitaient pas cependant des pressions supérieures à une centaine d'atmosphères [44] ... [50]. C'est d'ailleurs à la suite des travaux de Noury dans la région critique, et souvent en collaboration avec lui, que nous avons entrepris nos travaux ⁽¹⁾.

Rappelons pour terminer les travaux de Kling, Nicolini et Tissot [51] qui mesurèrent la vitesse, dans des hydrocarbures, pour des pressions allant jusqu'à 500 atm. Les températures maxima atteintes étaient voisines de 200° C.

Ainsi que nous venons de le voir, l'influence de la pression sur la vitesse de propagation des ultrasons semble être un domaine de recherches peu exploité. L'utilisation de pressions de plus en plus importantes, tend de nos jours à prendre une extension, que des recherches systématiques sur les propriétés thermodynamiques, dans de nombreux cas trop sommaires ou

(1) J. NOURY. Thèse Paris 1956.

même souvent inexistantes, favoriseraient dans de larges proportions.

C'est dans le but de déterminer un certain nombre de grandeurs thermodynamiques, que nous avons entrepris d'étudier le comportement de quelques gaz comprimés soumis à l'action des ultra-sons.

Dans l'exposé qui va suivre, nous détaillons le dispositif expérimental qui nous a permis d'effectuer des mesures sous fortes pressions et dans une gamme de températures s'échelonnant entre 25 et 250° C environ. Nous donnerons ensuite les résultats expérimentaux relatifs à la vitesse ainsi que les grandeurs thermodynamiques que nous en avons déduites. Une dernière partie sera consacrée à la liaison existant entre les données expérimentales, et la possibilité que l'on a de vérifier si les représentations théoriques basées sur les actions intermoléculaires, se révèlent suffisantes.

I. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

A) PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode que nous avons utilisée est basée sur la propriété que possèdent les fluides de diffracter la lumière quand ils sont traversés par une onde élastique plane, découverte faite simultanément en France par MM. Lucas et Biquard [22] et aux Etats-Unis par Debye et Sears [23]. Rappelons, tout d'abord, les principaux faits relatifs aux propriétés optiques des milieux traversés par une onde ultrasonore.

Si nous considérons un fluide soumis à une onde élastique plane de fréquence N , ce fluide présente à un moment donné des plans de densité maximum et des plans de densité minimum, distants entre eux d'une longueur d'onde pour des plans de même nature. Si le milieu est maintenant traversé par un faisceau de lumière parallèle monochromatique, il se produira sur les plans précédents, comme dans la théorie de Bragg, des réflexions sélectives, et on observera de chaque côté du faisceau non dévié des faisceaux de lumière diffusée de fréquence : $n + N$, et $n - N$, n désignant la fréquence de la lumière incidente.

On peut facilement vérifier que les spectres de diffraction ainsi obtenus sont identiques à ceux que fournirait un réseau plan dont le pas

serait égal à la longueur d'onde des ultra-sons dans le milieu considéré.

Les directions suivant lesquelles des franges brillantes pourront être observées sont définies par rapport au faisceau incident, non dévié, par la formule :

$$\sin u = p \frac{\lambda}{\Lambda}$$

dans laquelle u est l'angle entre le faisceau incident et le spectre d'ordre p , λ est la longueur d'onde lumineuse, et Λ la longueur d'onde acoustique.

MM. Lucas et Biquard proposent une théorie géométrique [52] des phénomènes qui explique d'une manière simple l'existence des différents ordres de diffraction (1).

Nous voyons par conséquent que si nous photographions les franges de diffraction sur une plaque d'un appareil de distance focale d réglé sur l'infini, si i désigne l'interfrange, l'application de la formule précédente donne :

$$V = N \lambda \frac{d}{i}$$

Toutes les mesures que nous avons effectuées ont été faites en utilisant cette méthode.

B) DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé dans ces recherches est représenté schématiquement par la figure 1. A l'intérieur d'une enceinte métallique, que nous nommerons bombe, comportant deux fenêtres latérales étanches, se trouve le quartz piézoélectrique, qui émet des ondes ultrasonores suivant une direction orthogonale à l'axe des fenêtres. Une source lumineuse de forte intensité, placée à l'intérieur d'une enceinte comportant une ouverture circulaire de diamètre réglable, émet des rayons lumineux qui, repris par un système optique, sont concentrés, après traversée d'un filtre monochromatique, sur la fente d'un collimateur réglé sur l'infini. Le faisceau de lumière parallèle monochromatique issu du collimateur traverse ensuite l'enceinte expérimentale. Il est finalement

(1) BRILLOUIN (*Ann. de Phys.*, 1932, 17, 88) avait imaginé une théorie de la diffraction des rayons X dans les corps homogènes, qui a été appliquée par Lucas et Biquard.

repris par l'objectif d'un appareil photographique également à l'infini.

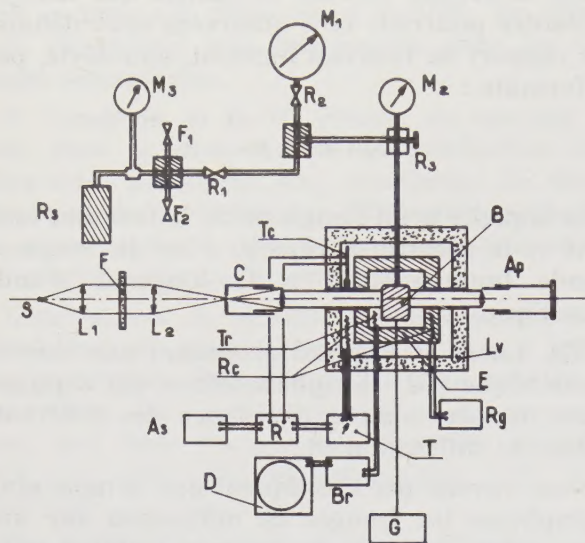


FIG. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

- Ap - Appareil photographique.
- As - Alimentation stabilisée.
- B - Bombe expérimentale.
- Br - Boîte de résistance.
- C - Collimateur.
- D - Dynalog.
- E - Enceinte métallique.
- F - Filtre.
- G - Générateur H.F.
- L1 - L2 - Lentilles de focalisation.
- Lv - Laine de verre.
- M1 - Manomètre de précision à 6 000 P.S.I.
- M2 - Manomètre de précision à 1.600 kg/cm².
- M3 - Manomètre à 2 000 kg/cm².
- R - Relai.
- Rc - Résistance chauffante.
- Rg - Régulateur à thyatron.
- Rs - Réserve.
- S - Source.
- T - Tableau de commande de chauffage externe.
- Tc - Thermomètre à contact.
- Tr - Thermomètre à résistance.

L'appareillage comprend d'autre part : un système de thermostats destinés à maintenir constante la température de la bombe; un ensemble destiné à produire et à faire varier la pression; des appareils de mesure de la pression, de la fréquence et de la température; et un générateur de courant haute fréquence.

La figure 2 est une vue d'ensemble de l'installation en cours de fonctionnement. Nous allons examiner en détails les éléments qui composent ce montage.

La bombe expérimentale (figure 3)

C'est un cylindre en acier de 130 mm de diamètre pour une hauteur sensiblement égale. Il est percé suivant deux directions orthogonales; l'une de ces directions étant confondue avec l'axe du cylindre. Les alésages ainsi for-

més sont destinés à recevoir d'une part les fenêtres et d'autre part, pour le second alésage, l'électrode porte-quartz et l'arrivée de fluide.

Les différents joints que nous avons employés sont du type à « aire non supportée ». Ils sont constitués par une rondelle de plomb, ou éventuellement par un corps susceptible de s'écraser suffisamment de manière à s'appliquer très exactement contre les parois, comprise entre deux rondelles en cuivre rouge recuit qui éviteront le fluage. Ce type de joints est auto-serreur.

L'acier constituant la bombe n'a pas été traité de manière à lui conserver le maximum d'élasticité; il a cependant une dureté voisine de 65 kg. Des essais préliminaires nous ont permis de maintenir pendant plusieurs jours des pressions de l'ordre de 1 500 kg/cm². Aucune fuite n'avait été observée pendant ces essais. Malgré tout, en cours de manipulation, nous n'avons que très rarement maintenu des pressions supérieures à 1 200 atm. de manière à toujours conserver une marge de sécurité. Il aurait été dangereux, d'autre part, de dépasser des températures de 250° C car la bombe est en acier ordinaire; c'est pourquoi nous avons limité volontairement le champ d'investigation aux environs de 200°.

Les appareils de régulation et d'obtention de la température, comme nous le verrons plus loin, étant capables de servir à des températures de beaucoup supérieures, il a été envisagé, au Laboratoire, de réaliser une bombe qui permettrait de continuer ces recherches jusqu'à 450° C. L'acier employé serait un semi-réfractaire. Le plomb ne permettant pas d'atteindre ces températures devra être remplacé par un corps ayant un point de fusion plus élevé (or, argent, aluminium...).

Les fenêtres

Destinées à permettre le passage du faisceau lumineux et à assurer l'étanchéité, elles sont constituées par de petits disques en quartz fondu. Elles sont montées suivant les procédés habituellement utilisés au laboratoire. Polies optiquement sur leurs deux faces, elles sont plan parallèles à quelques franges d'interférences près. L'étanchéité est assurée grâce à l'adhérence qui existe entre ces pièces et les embases métalliques qui les supportent. Ces dernières sont en acier traité, d'une dureté voisine de 180 kg, polies optiquement à leur extrémité.

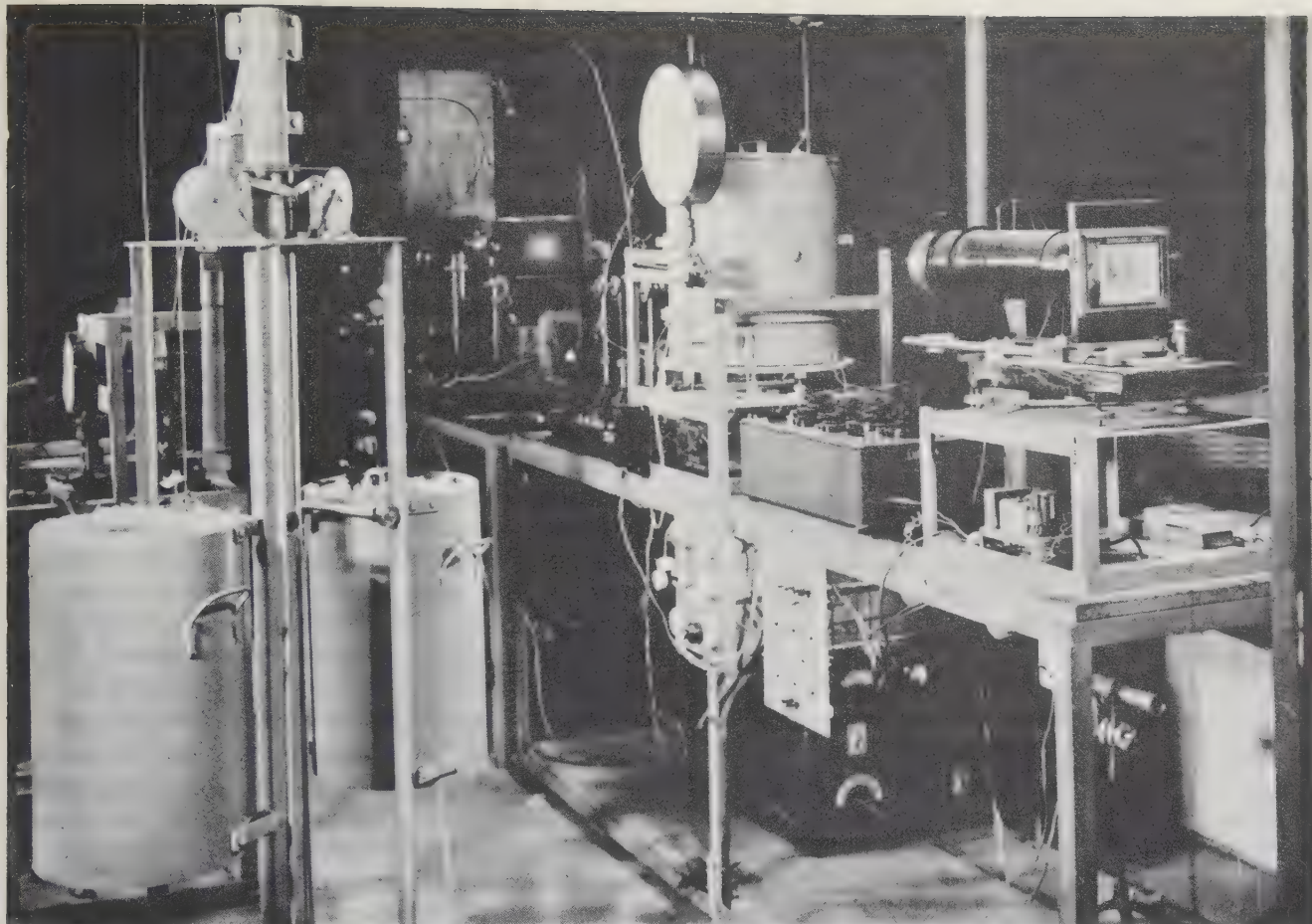


FIG. 2. — Vue d'ensemble de l'installation.

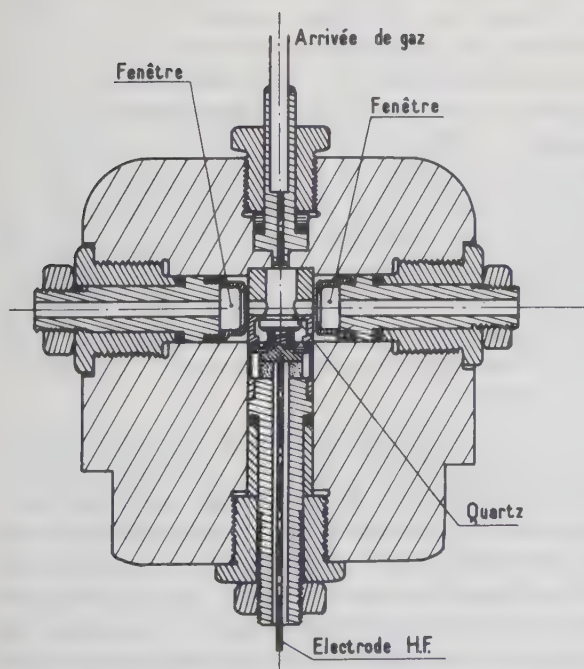


FIG. 3. — Schéma de la bombe expérimentale.

Lorsque les deux pièces sont en place, on peut observer la teinte neutre sur les parties en contact; seule une et parfois deux fanges d'interférence existent au voisinage de l'orifice de l'embase métallique; ceci est pratiquement inévitable. L'alésage interne des embases est de 5 mm.

L'électrode

Le principe de cette dernière, quant au mode d'obtention de l'étanchéité, est identique à celui des fenêtres. Le problème mécanique est cependant compliqué par la nécessité de permettre le passage de l'arrivée de courant. Dans le montage que nous avons réalisé, le disque de quartz est percé en son centre d'un trou ayant le même diamètre que l'alésage interne de l'embase métallique : 5 mm. Ce nouvel orifice sera clos par une pièce métallique en acier dur, polie optiquement, de sorte que l'étanchéité est assurée par les deux faces polies du disque de quartz.

Le courant H.F. est amené par une tige métallique enrobée de quartz ou de téflon qui assure l'isolement électrique. La tige métallique vient se visser (sans déboucher) au centre de la pièce coiffant le disque de quartz. Le courant est ensuite amené au quartz piézoélectrique par un ressort. Nous voyons que le disque poli a un double rôle, d'assurer : 1° l'étanchéité, 2° l'isolement électrique.

Les thermostats (figure 4)

Ils sont constitués par deux enceintes concentriques entourant complètement la bombe expérimentale. Le but de chacune d'elles est entièrement différent. La plus extérieure constitue l'isolant thermique avec le milieu ambiant. Par contre, le thermostat interne, constitué par une

pièce en aluminium de 20 mm d'épaisseur, a pour fonction d'égaler la température et d'atténuer dans le temps les variations passagères de celle-ci. La bombe, située dans cette dernière enceinte, contribuera aussi par son inertie propre à l'égalisation de la température.

Le chauffage est assuré par un ensemble de trois groupes de résistances chauffantes, réparties symétriquement entre les deux enceintes. Les trois groupes de résistances, de valeurs sensiblement égales, peuvent fonctionner à volonté, grâce à un système de commutation, séparément, partiellement ou totalement, en série ou en parallèle. Le système de commutation, qui permet les différentes combinaisons, étale la puissance dissipée entre 60 et 400 watts. Quelle que soit la combinaison choisie, l'apport de chaleur est réparti d'une manière symétrique par rapport à un plan passant par les fenêtres, car chaque groupe de chauffage est constitué de quatre résistances placées symétriquement par rapport à ce plan. Cet ensemble chauffant est commandé par thermomètre à contact.

Nous avons pu constater que les variations de températures de cette enceinte autour du point d'équilibre n'excédaient pas un degré. Par contre, les oscillations à l'intérieur de la seconde enceinte ne sont plus que de $1/50^\circ$ de degré. Ces dernières variations sont enregistrées par un thermomètre à résistance qui constitue une branche de pont. L'appareil enregistreur (Dynalog) que nous avons employé nous a été fourni par la maison Foxboro. L'échelle est entièrement balayée par une variation de résistance de 1 ohm et permet d'apprécier des variations de $1/100^\circ$ d'ohm. Le pont est équilibré pour une résistance comprise entre 228 et 229 ohms. Le fil du thermomètre possède un coefficient de température voisin de $4,6 \cdot 10^{-3}$ ohms/degrés. Nous voyons qu'une variation de 1 degré produira une augmentation de résistance voisine de 1 ohm, nous permettant d'apprécier des variations de l'ordre de $1/100^\circ$ d'ohm ou de degré.

Le thermomètre à résistance que nous avons fabriqué est constitué par un fil d'un alliage à base de molybdène. Il est bobiné sur une mince feuille de mica blanc et comporte plusieurs enroulements séparés qui peuvent être mis en service indépendamment. Ils nous donnent la possibilité, suivant la température, de rester au voisinage du maximum de résistance du thermomètre compatible avec l'appareil enregist-

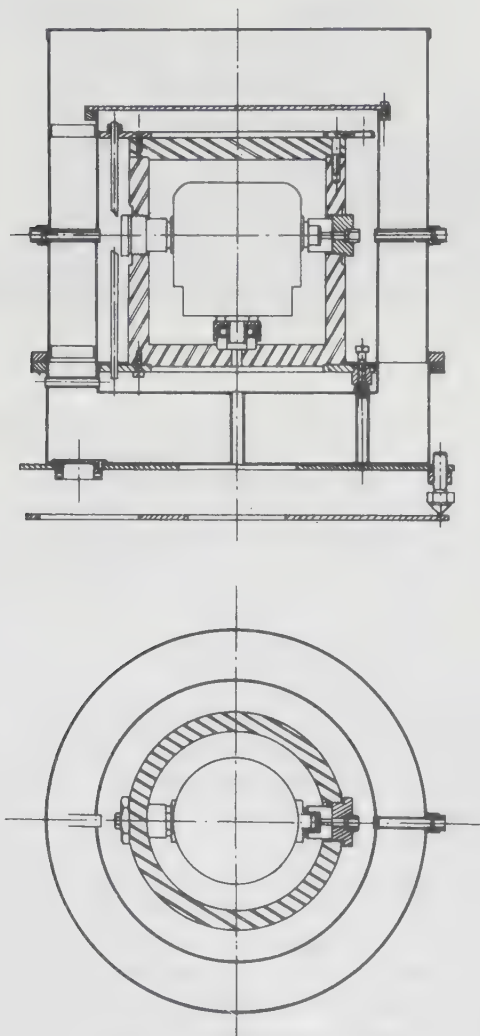


FIG. 4. — Thermostats.

treur. L'inertie de ce thermomètre est extrêmement faible. Le complément de résistance, pour atteindre la valeur de 228 ohms requise, se fait à l'aide d'une boîte de résistance de très bonne qualité dont les variations minima sont du 1/10 d'ohm. Nous pouvons enregistrer des variations de température de l'ordre de $0,01^\circ$ pour la température ambiante et de $0,02^\circ$ au voisinage de 200° C.

L'enregistrement des variations thermiques nous a permis de voir que la période séparant deux températures maxima autour de la température d'équilibre, dans la seconde enceinte, était d'environ 15 minutes pour les températures voisines de 25° , pour n'être plus que de 4 minutes à 200° .

Indépendamment de ce système de régulation nous disposions aussi d'un appareil électronique automatique pour maintenir constante la température. Cet appareil [53], commandé par un thermomètre à résistance constituant une branche de pont, permet un appoint de puissance progressif proportionnel aux variations de la résistance du thermomètre.

Le régulateur électronique alimente un groupe de résistances placées dans des orifices pratiquées dans la masse de l'enceinte égalisatrice. Le thermomètre de commande étant placé à l'intérieur de cette enceinte. Cet ensemble, de faible puissance, était destiné à fournir un chauffage d'appoint au système principal. L'expérience nous a montré que dans le domaine de températures dont nous avons besoin, le régulateur électronique ne nous apportait pas un gain appréciable de précision.

Les divers éléments constituant ou prenant part à la régulation thermique sont alimentés par une ligne provenant d'un stabilisateur de tension délivrant une tension de 110 volts constante au $1/100^\circ$ de volt. Cette précaution supplémentaire a été rendue nécessaire par les variations très importantes de la tension pendant la journée.

Le dispositif optique

La méthode que nous utilisons nécessite un faisceau de rayon de lumière monochromatique rigoureusement parallèle. Pour réaliser cette condition, nous concentrons la lumière issue d'une lampe à vapeur de mercure sur la fente d'un collimateur réglé sur l'infini. Avant de parvenir sur ce dernier appareil, la lumière tra-

verse un filtre Wratten du type 77 A qui ne laisse passer que les longueurs d'ondes supérieures à $5000 \text{ \AA}$ et qui, par conséquent, n'est pas absorbant dans la région de la raie verte du mercure.

Le fait que le filtre utilisé ne soit que peu absorbant dans le rouge nous a amené à employer des plaques photographiques orthochromatiques insensibles dans cette région spectrale. De cette manière, seule la raie verte du mercure de $5461 \text{ \AA}$ impressionnait l'émulsion. Les temps de pose étaient voisins de 15 secondes.

La seconde condition importante était la réalisation d'un faisceau parallèle. En l'absence de pression, cette condition est très aisément réalisable, mais aux fortes densités les fenêtres se comportent comme des lentilles convergentes. Pour remédier à cet inconvénient, le collimateur d'entrée était muni d'un tirage réglable et par visée au travers de l'ensemble du système optique, nous le réglions de façon que le faisceau parvenant sur l'optique de l'appareil photographique soit rigoureusement parallèle. Ce dispositif nous permettait de compenser l'influence de la pression sur les fenêtres.

Ainsi que le montre la formule que nous utilisons pour calculer la vitesse des ultrasons, la distance focale de l'optique photographique intervient au numérateur. Nous avons donc intérêt à ce qu'elle soit aussi importante que possible. A cet effet, nous avons construit un appareil ayant une distance focale de $506,5 \text{ mm}$. L'objectif provient d'un appareil de photographie aérienne utilisé par l'armée allemande, ouvert à $f/4,8$; il possède une excellente définition. Le porte-châssis, muni d'un dispositif analogue à ceux employés dans les spectrographes, permet de prendre un grand nombre de photographies sur une même plaque $6 \times 13 \text{ cm}$.

Le système de compression

Il était nécessaire de construire un dispositif permettant d'obtenir toutes les pressions intermédiaires comprises entre une centaine d'atmosphères et 1200 atmosphères. Le dispositif devait d'autre part fonctionner pendant un temps indéterminé avec le même fluide et n'apporter aucune impureté. Le dispositif réalisé répond à ces conditions.

Une enceinte métallique — la réserve — ayant un grand volume interne vis-à-vis de la capacité de la bombe expérimentale, est plon-

gée dans l'azote liquide. Quand nous la jugeons suffisamment refroidie, elle est mise en communication avec le récipient contenant le corps expérimental. Ce dernier se concentre dans la réserve. Quand le remplissage est jugé suffisant, la liaison est coupée au moyen d'un robinet rigoureusement étanche. Le fluide est ensuite réchauffé et envoyé dans le dispositif expérimental qui avait été longuement pompé avant ces opérations.

Nous remplissons l'installation de telle façon qu'à la température ambiante la pression soit voisine de 700 à 800 atm. Ceci nous permet, par des variations modérées de la température de la réserve, d'obtenir les pressions expérimentales désirées. Un système de robinets, étanches à la fois sur le pointeau et sur le presse-étoupe, permet des variations relativement faibles.

D'une manière générale, nous avons toujours effectué nos manipulations suivant les valeurs décroissantes de la densité; ce mode opératoire avait l'avantage, surtout aux fortes pressions, de moins perturber l'équilibre thermique.

Signalons que pour des raisons de sécurité, la réserve était maintenue dans une position fixe et qu'un système mécanique permettait de la mettre à volonté dans le four ou dans le réfrigérant.

Les appareils de mesure

1° De la pression.

Nous avons déterminé la pression au moyen de manomètres. Ceux-ci sont du type Bourdon. Des appareils de deux provenances furent utilisés, un de fabrication suisse de la maison Haenni, gradué en kg/cm², allant de 0 à 1 600 kg, chacune de ces divisions correspondant à 10 kg et permettant d'apprécier des variations de l'ordre de 1 kg. La précision donnée par le constructeur serait supérieure à 1 %; ce manomètre était employé pour les mesures des fortes densités. Aux faibles pressions (inférieures à 350 atm.), nous utilisons un manomètre de fabrication américaine, fourni par la maison Heise, gradué en P.S.I. (1) de 0 à 6 000. Il permet d'apprécier des variations de pression de l'ordre de 5 P.S.I., soit environ 350 grammes.

Ces appareils étaient périodiquement réétalonnés avec des balances de pressions susceptibles de donner une très grande précision. Les

diverses courbes d'étalonnage font ressortir l'absence de déformations résiduelles et de vieillissement. Notons que ces appareils n'ont jamais été employés jusqu'à leur valeur maximum, de manière à éviter des déformations permanentes toujours possibles.

2° De la température.

Outre les thermomètres à résistance des appareils de régulation qui nous permettaient d'apprécier la température, cette dernière était contrôlée au moyen de thermomètre de précision à mercure gradués en dixièmes de degré pour le domaine 50 - 250° C. Ils nous permettaient de nous fixer la température avec la précision de leur construction, soit environ 1/10° de degré. Pour les températures inférieures à 50°, nous disposions de thermomètres au 1/50° et au 1/100° préalablement vieillis et soigneusement étalonnés. De plus, un thermomètre différentiel gradué en 1/100° de degré nous permettait de mesurer des variations de ces dernières dans tout le domaine exploré.

Dans l'ensemble, ce que nous avons surtout recherché, ce n'est pas tant de mesurer la température avec une précision supérieure au dixième de degré, mais surtout de maintenir une température déterminée avec une très bonne continuité.

3° Des interférences.

Nous avons à notre disposition, pour ces mesures, une machine à diviser fabriquée par la maison Beaudoin. Elle est munie d'un microscope de faible grossissement comportant un fil réticulaire. Une vis micrométrique permet de déplacer latéralement le microscope de manière à balayer l'espace à mesurer. Un tambour gradué solidaire de la vis micrométrique permet de mesurer les fractions de tour, chaque division élémentaire correspondant à 0,005 mm. Un système à vis permet de régler le parallélisme entre la réticule et la frange.

4° De la fréquence.

Un ondemètre hétérodyne, fabriqué par la maison Férisol, permet de mesurer la fréquence avec une précision supérieure à 1/1 000°. Cet appareil est stabilisé par un quartz piézoélectrique, ayant une fréquence soigneusement étalonnée de 500 KHz à la température de 20°. Les battements avec ce quartz permettent de vérifier un grand nombre de points du cadran de lecture. Les mesures proprement dites de la

(1) Pound per square inch, 1 P.S.I. = 0,070 kg/cm².

fréquence se font en réalisant un battement entre le circuit de l'ondemètre et l'onde provenant du quartz émetteur en fonctionnement dans l'enceinte expérimentale. Les mesures étaient faites pendant le temps de pose.

Le laboratoire étant thermostaté à un degré près, il est vraisemblable que dans ces conditions, des mesures plus précises de la fréquence devraient être possibles, car alors le quartz étalon de l'ondemètre donne une précision de l'ordre de 10^{-4} .

Le générateur de fréquences

Le générateur qui a permis de faire la majeure partie de ces mesures est fabriqué par la société « S.C.A.M. ». Il permettait initialement d'obtenir une fréquence voisine de 1 MHz avec une tension H.F. de sortie de 5 000 volts maximum. Une modification de la self d'accord nous a permis d'obtenir une gamme de fréquences comprises entre 2 et 5 MHz, avec une tension de sortie encore largement suffisante. La valeur maximum de cette dernière ne devait pas excéder 2 500 volts, car au-delà, dans des conditions normales de pression, une décharge disruptive peut se produire entre les diverses pièces de l'électrode et la masse. La puissance acoustique que nous injectons dans le fluide en expérience est voisine de 0,3 watt acoustique.

MODE OPÉRATOIRE

Lorsque l'équilibre thermique est supposé réalisé dans la bombe, nous vérifions si l'image obtenue est bien nette grâce à une loupe placée sur un verre dépoli. Dans le cas où cette condition n'est pas réalisée, nous agissons sur le tirage du collimateur jusqu'au moment où cette image semble satisfaisante. Une lunette autocollimatrice permet de parfaire le réglage. Le générateur est ensuite mis en fonctionnement et, dans la gamme de fréquences voulues, nous cherchons la résonance la plus aiguë, c'est-à-dire celle qui nous donnera le maximum de franges. Le domaine de fréquences explorées n'excède pas généralement une trentaine de kHz de part et d'autre de la fréquence choisie.

La recherche de la résonance nous a obligé à perturber le milieu avec les ultrasons pendant quelques instants. Nous attendons environ un

quart d'heure, pour plus de sécurité, que le milieu soit revenu à son état initial.

La mesure proprement dite commence maintenant. Nous substituons une plaque sensible au dépoli. Pendant la pose, nous mesurons à l'ondemètre la fréquence du quartz émetteur et nous notons la pression. Une minuterie électronique basée sur le temps de décharge d'un condensateur variable permettait d'ouvrir et de fermer un obturateur actionné par un électro-aimant. Ce dispositif réalise des temps de pose s'échelonnant d'une façon continue entre 1/2 et 90 secondes. La mesure étant faite, nous préparons la manipulation suivante :

Nous amenons par décompression les manomètres au voisinage de la valeur que nous voulons avoir. La prochaine photographie ne sera faite en aucun cas avant une heure d'attente. En fait, le temps séparant deux expériences est beaucoup plus important, deux à trois heures aux très fortes densités.

Des essais ont été effectués pour déterminer au bout de combien de temps des mesures faites dans des conditions identiques de températures et de pression étaient parfaitement reproductibles. Nous nous sommes aperçu que si l'équilibre thermique semblait être atteint au bout de très peu de temps, les manomètres étaient beaucoup plus longs, après une compression ou une décompression, à indiquer les valeurs réelles. Au bout d'une heure, les valeurs données par ces manomètres peuvent être tenues comme définitives.

En nous supposant loin de toutes variations de pression pour connaître l'influence perturbatrice des ultrasons, nous avons effectué des mesures de plus en plus espacées dans le temps. Si elles sont trop proches, les photographies sont illisibles du fait de l'aspect tourmenté que prennent les franges au bout de très peu de temps de passage des ultrasons. Si l'attente n'est pas suffisante, on observe des franges relativement épaisses difficilement mesurables. Au bout d'un quart d'heure d'attente, celles-ci sont très nettes et conservent une stabilité pendant plus d'une minute. Un passage continu des ultrasons conduit progressivement à des franges qui s'épaississent puis à un phénomène de vague, pour arriver à un brouillage complet. D'une manière générale, l'attente entre deux manipulations se situe aux environs de deux heures en moyenne.

La figure 5 montre l'aspect que présentent les franges de diffraction pour une gamme de pressions comprises entre 50 et 1200 atmosphères.

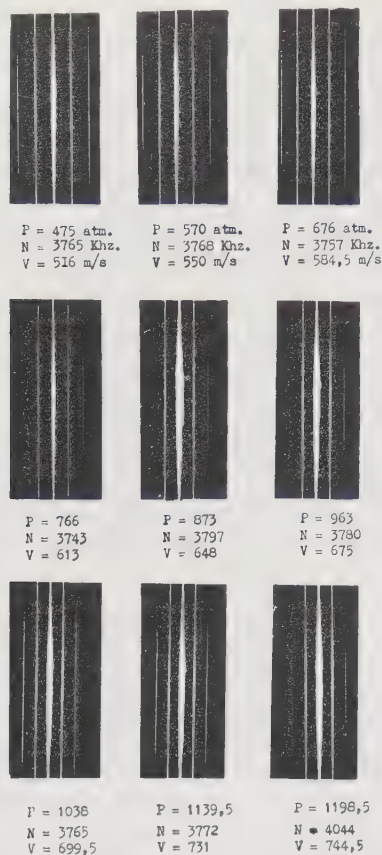


FIG. 5. — Franges de diffraction dans l'argon comprimé à 150° C.

PRÉCISION DES MESURES

En dehors des erreurs commises sur la détermination de la vitesse, les plus importantes sont celles faites sur les mesures de la pression et, à un degré moindre, sur les mesures de la température. Nous allons examiner successivement ces différents facteurs.

Erreurs sur la mesure de la célérité

La valeur de la célérité nous est donnée par la relation :

$$V = \frac{N \lambda f}{i}$$

N = fréquence ultra-sonore;
 λ = longueur d'onde lumineuse;
 f = distance focale;
 i = interfrange.

La longueur d'onde lumineuse étant connue

avec une très grande précision, l'erreur relative sur la mesure de la célérité sera donnée par la relation :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dN}{N} + \frac{df}{f} + \frac{di}{i}$$

Les trois termes du second membre ont des valeurs sensiblement égales à 0,001, de sorte que la valeur dV/V est :

$$dV/V = 0,003$$

Erreur sur la mesure de la pression

Cette dernière est mesurée avec des manomètres dont la précision, selon les constructeurs, serait supérieure à 1 %. Dans le but de connaître la valeur plus précise de l'erreur maximum que nous commettons sur la lecture de la pression et pour diminuer cette dernière, nous avons périodiquement étalonné les manomètres en service. Ces étalonnages se faisaient au moyen d'une balance de pression susceptible de donner une précision supérieure à 1 %.

Ces divers contrôles nous ont permis de voir que les indications des appareils utilisés étaient très reproductibles dans le temps : absence de vieillissement et de déformation résiduelle; de plus, une bonne fidélité a été constatée.

La principale cause d'erreur sur cette mesure était donc due, en majeure partie, à la lecture. Sur le manomètre Haenni, utilisé aux fortes pressions, il est possible de déceler des variations de l'ordre de 1 à 2 kg. Avec le manomètre Heise, utilisable seulement pour des pressions inférieures à 350 kg, il est possible d'enregistrer des variations de l'ordre de 5 P.S.I., soit de 350 grammes.

Nous voyons ainsi que l'erreur relative moyenne sur la lecture sera de 0,004 pour les fortes pressions et de 0,002 aux faibles pressions.

Comme nous le verrons plus loin, la célérité est fonction de la pression; par conséquent, l'erreur sur celle-ci aura une répercussion différente, sur l'erreur totale, suivant la pente de la courbe représentative du phénomène.

Appelons α l'angle que fait la tangente à la courbe et l'axe des pressions; nous pouvons écrire que :

$$\left[\frac{\delta V}{V} \right]_T = \frac{\delta p}{V} \operatorname{tg} \alpha$$

Ainsi que nous le verrons, la valeur de $\operatorname{tg} \alpha$ oscille entre 0,4 pour l'argon et 0,8 pour le méthane, corps que nous avons étudiés loin du point critique. Par contre, au voisinage immédiat de ce point, la tangente prend des valeurs qui peuvent être considérables. Ainsi pour le propane, au voisinage du point critique, nous relevons des valeurs de $\operatorname{tg} \alpha = 16$; ceci pour une vitesse de l'ordre de 200 m/s. Une erreur $dp = 1$ atm entraîne par conséquent une erreur relative sur la vitesse qui atteint : 8 %. Avec le manomètre que nous avons utilisé, nous pouvons la chiffrer aux environs de 3 à 4 %.

Erreur sur la mesure de la température

Les mêmes remarques que nous avons faites au sujet de la pression sont valables en ce qui concerne la température. D'une manière analogue, nous aurons :

$$\left[\frac{\delta V}{V} \right]_p = \frac{\delta T}{V} \operatorname{tg} b$$

en appelant b l'angle que fait la tangente aux courbes isobares avec l'axe des températures.

Cette erreur sera aussi très importante au point critique, dans la région duquel les isobares ont une pente importante.

Un raisonnement analogue pourrait être fait en ce qui concerne l'étude de la célérité en fonction de la densité.

D'une manière générale, l'erreur totale sera :

$$\frac{dV}{V} = 0,003 + \frac{\delta p}{V} \operatorname{tg} \alpha + \frac{\delta T}{V} \operatorname{tg} b$$

Il faut remarquer que le dernier terme sera négligeable, dans nos conditions de travail, loin de la région critique.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats que nous avons obtenus se rapportent aux quatre corps suivants : argon, azote, méthane et propane. La pureté des corps employés étant un facteur important, nous nous sommes efforcé de travailler avec des fluides présentant les meilleures garanties de pureté. A cet effet, chaque fois que le fournisseur nous accusait un pourcentage supérieur ou égal à 1 % de corps étrangers dans le gaz à étudier, nous faisons subir à ce dernier une double dis-

tillation, de manière à ce que l'analyse au spectre infrarouge ne nous accuse que des quantités négligeables d'impuretés.

Nous allons examiner successivement :

- 1° Les variations de la vitesse avec la pression;
- 2° Les variations de la vitesse avec la densité;
- 3° Les équations empiriques des phénomènes expérimentaux;
- 4° Les écarts entre les valeurs calculées à partir des équations empiriques et les valeurs expérimentales;
- 5° Le calcul des grandeurs thermodynamiques que l'on peut déduire de la célérité du son;
- 6° Les variations avec la température;
- 7° La dispersion en fonction de la fréquence.

Gaz utilisés

1° Argon.

Ce dernier nous a été fourni par la Société « L'Air Liquide ». L'analyse faite par les laboratoires de cette Société donnait les pourcentages suivants d'impuretés :

- 0,001 % d'oxygène;
- 0,2 % d'azote;
- 0,001 % de vapeur d'eau.

Ce gaz dit du type S a été employé directement.

2° Azote.

Le gaz que nous avons utilisé était de l'« azote R » de la Société de « L'Air Liquide »; les pourcentages en poids d'impuretés étaient les suivants :

- Moins de 0,001 % de vapeur d'eau.
- Des traces d'argon et d'oxygène.

Ce corps fut également employé directement.

3° Méthane.

Pour ce gaz, il nous a été impossible de le trouver suffisamment pur pour l'étudier directement. La Matheson C° qui nous l'a fourni certifiait une pureté voisine de 99 %. L'analyse faite avec le spectrographe infrarouge du laboratoire, faisait ressortir la présence d'hydrocarbures saturés d'ordre supérieur en quantités non négligeables. Nous avons donc fait subir, au gaz, une double distillation, avant de l'employer. Dans cette opération, seuls les produits de tête furent conservés, le point d'ébullition du

méthane étant le plus faible des corps en présence.

1° Propane.

La Philips Petroleum qui fut notre fournisseur garantissait le gaz comme spectroscopiquement pur dans l'infrarouge. Le propane que nous avons employé était du type « Research Grade ».

Domaines expérimentaux

Les zones d'études s'étendent :

1° Pour la pression, de quelques dizaines jusqu'aux environs de 1 200 atmosphères.

2° Pour la température, de 25 à 225° C. Les mesures, d'une façon générale, ont été faites de 25 en 25°. Cependant, pour le propane, nous avons effectué des mesures pour la température critique de 96°8.

1° VARIATION DE LA CÉLÉRITÉ AVEC LA PRESSION

A) Argon

Pour ce gaz, nous avons fait des mesures pour 8 températures, qui s'échelonnent entre 25 et 200° C par bonds de 25°. Les pressions atteintes sont comprises entre 50 et 1 100 atmosphères.

Ainsi que le montre la figure 6, la vitesse des ultra-sons croît avec la pression.

Par contre, les variations en fonction de la température se font d'une façon moins régulière. Si aux faibles pressions, la vitesse aug-

nière, la vitesse est une fonction décroissante de cette variable.

Le tableau I donne les valeurs de la vitesse des ultra-sons pour les diverses températures et les différentes pressions (1).

TABLEAU I
Vitesse des ultra-sons dans l'argon
en fonction de la pression

P.atm	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
0	321	334,5	347	360	371	382,5	394	404,5
50	326	341	355	369	380,5	392	402,5	413
100	334	351	364,5	379	390	402	413	423
150	347,5	365	376,5	390	401,5	413,5	424,5	433,5
200	367,5	382	393	404	415	426,5	437	445
250	392	402	412,5	420	432	441	452	458,5
300	418,5	425	433	439,5	450	457	467	473
350	445,5	448	454	458	467,5	473,5	482	489
400	472	471,5	474	477,5	485	490	497,5	504,5
450	499	494,5	495	497	502,5	507	512,5	520
500	525,5	518	516	516	520	524	528,5	536
550	552	541,5	537,5	536	538	541	544	551,5
600	576	565	558,5	555,5	556	558	559,5	567
650	598,5	586,5	580	575	574	575	575,5	582
700	620	607,5	601	594,5	592	592	591	598
800	662	647	640,5	631	628	626	623	628
900	701	685	676	665,5	662	656,5	654	657
1000	737	722	709,5	698	693,5	688	686	686,5
1100	771	756,5	743	731,5	725	719	716	715

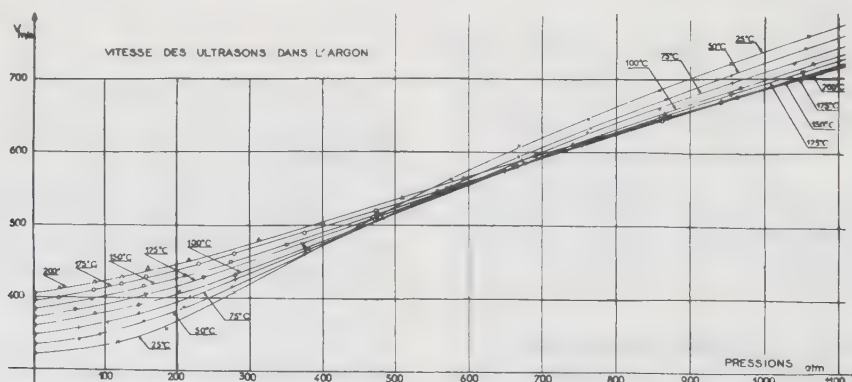


FIG. 6

mente avec la température, aux fortes densités, par contre, elle décroît avec cette variable. De sorte que nous voyons les divers isothermes se couper, puis présenter des positions relatives inversées.

Ce fait est à rapprocher du comportement des liquides avec la température; pour ces der-

Notons que pour les températures les plus élevées, la variation de la célérité en fonction

(1) Dans la suite de cet exposé, les unités sauf indications contraires seront pour la vitesse le mètre/seconde, l'atmosphère pour la pression et l'amagat pour les densités.

de la pression est sensiblement linéaire, tout du moins pour les valeurs les plus fortes de la pression.

B) Azote

Les domaines expérimentaux sont à peu près les mêmes que ceux de l'argon.

L'azote se comporte d'une façon analogue au corps précédent. Une inversion de la position relative des différents isothermes est aussi enregistrée. Le tableau II consigne les résultats obtenus pour des pressions s'étendant jusqu'à 1 200 atmosphères.

TABLEAU II
Vitesse des ultra-sons dans l'azote
en fonction de la pression

P. atm	V. m/s	P. atm	V. m/s	P. atm	V. m/s	P. atm	V. m/s
25°C		50°C		75°C		100°C	
136,5	394,5	100	396	85	404	95	420
159	405,5	186	431	202	450	150	440
209	431	230	452	300	499	194	459
287,5	474,5	287	484	400	549	253	485
406	547	402	546	501	600	303	506
502	602	491	594	598	647	396	551
604	658	605	654	678	684	491	597
703	710	682	692	750	718	595	643
797	753	810	758	862	767	706	693
889	800	887	786	956	808	795	733
1070	850	982	825	1046	840	1002	816
1170	888	1042	850	1140	877	1090	850
1156	915,5	1121	880			1199	888
125°C		150°C		175°C		200°C	
102	437	79	437	98	472	85	467
165	457	153	468	192	494	132	482
229	486	216	491	308	528	177	501
406	563	287	520	402	576	217	515
510	609	397	568	507	619	290	536
612	652	501	612	605	657	392	579
689	686	594	648	713	701	501	621
804	734	696	692	791	730	570	648
900	772	789	725	886	765	707	700
1042	827	902	759	978	798	800	741
1130	850	956	788	1100	843	911	775
		1134	854	1183	872	1021	797

C) Méthane

Dans le cas présent, nous observons un accroissement plus important de la vitesse avec la pression, que pour les corps déjà étudiés — ainsi pour une même pression de 700 atmosphères,

les vitesses sont respectivement voisines de 600 m/s dans l'argon, de 700 m/s dans l'azote pour atteindre la valeur de 1 100 dans le méthane. On remarque aussi que l'inversion des isothermes (fig. 7) se produit pour des pressions beaucoup moins élevées.

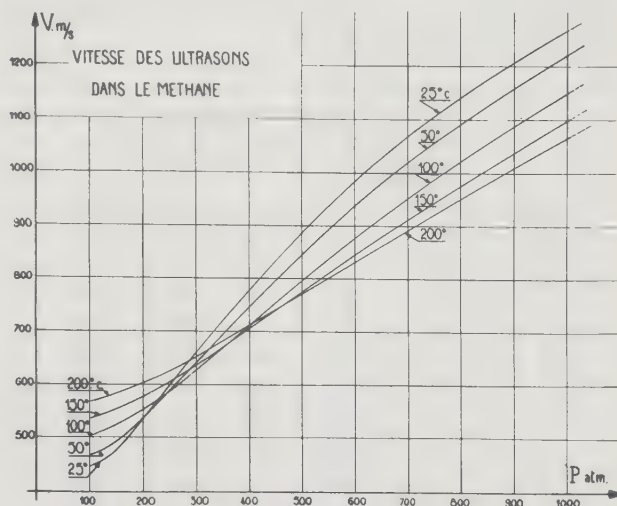


FIG. 7

Nous avons essayé de représenter les courbes expérimentales par des équations empiriques de la forme :

$$V = A + B.p + C.p^2 + D.p^3 + E.p^5 + F.p^6$$

dans laquelle V est exprimée en m/s; la pression p en atmosphères; les divers coefficients étant des fonctions de la température seule.

Les équations que nous avons obtenues sont les suivantes. Pour la température de 25° C :

$$V = 240 + 1,7999.p - 2,26887.10^{-3}.p^2 + 4,5098.10^{-6}.p^3 - 5,278.10^{-9}.p^4 + 2,634.10^{-12}.p^5 - 0,3689.10^{-15}.p^6$$

Pour 50° C :

$$V = 500 - 1,2586.p + 11,655.10^{-3}.p^2 - 29,109.10^{-6}.p^3 + 38,54.10^{-9}.p^4 - 26,494.10^{-12}.p^5 + 7,3784.10^{-15}.p^6$$

Pour la température de 150° C, nous obtenons l'équation :

$$V = 586,1 - 1,0724.p + 7,4566.10^{-3}.p^2 - 16,446.10^{-6}.p^3 + 20,355.10^{-9}.p^4 - 13,48.10^{-12}.p^5 + 3,689.10^{-15}.p^6$$

et finalement pour la température de 200° C :

$$V = 647,8 - 1,478.p + 9,637.10^{-3}.p^2 - 23,468.10^{-6}.p^3 + 31,4.10^{-9}.p^4 - 21,77.10^{-12}.p^5 + 6,087.10^{-15}.p^6$$

Les valeurs calculées par ces équations ne s'écartent de plus de 1 % des valeurs expérimentales données par le tableau III que pour une seule pression (100 atm; 25°). C'est-à-dire qu'à cette seule exception près les équations rendent compte des expériences. (Elles ont été établies pour le domaine étudié : 100 - 1 000 atm, et ne sont pas susceptibles d'extrapolation aux faibles densités.)

TABLEAU III
Vitesse des ultra-sons dans le méthane
en fonction de la pression

P. atm	25°	50°	100°	150°	200°
100	446	466	503	—	—
125	456	477	512	542	574
150	477	492	523	554	583
200	534	534	551	576	602
250	598	586	586	604	625
300	660	639	626	630	652
350	720	694	669	670	681
400	778	745	710	705	710
500	885	836	794	776	772
600	980	936	876	847	832
700	1067	1019	951	912	898
800	1140	1091	1021	975	951
900	1207	1159	1088	1036	1008
1000	1266	1218	1148	1096	1064

D) Propane

Ce corps a été choisi en raison de la valeur de ses constantes critiques qui sont 96,8° C pour la température, et 43 atm environ pour la pression.

Comme le montre la figure 8, la vitesse varie dans de très grandes proportions pour des pressions avoisinant la zone critique. Au-delà de la température critique, la vitesse passe par un minimum d'autant plus accentué que nous nous rapprochons de cette dernière. Il est à noter que les isothermes de 25° et de 50° portent sur la phase liquide du fluide; pour des raisons techniques, il nous fut impossible de descendre suffisamment en pression pour nous trouver dans la phase gazeuse de ces isothermes. Pour tous les résultats dans la région critique, le lecteur est prié de se rapporter aux travaux de J. Noury déjà mentionnés [46].

Comme pour les corps que nous venons d'examiner, la vitesse s'inverse avec la température quand la pression augmente. Pour le propane,

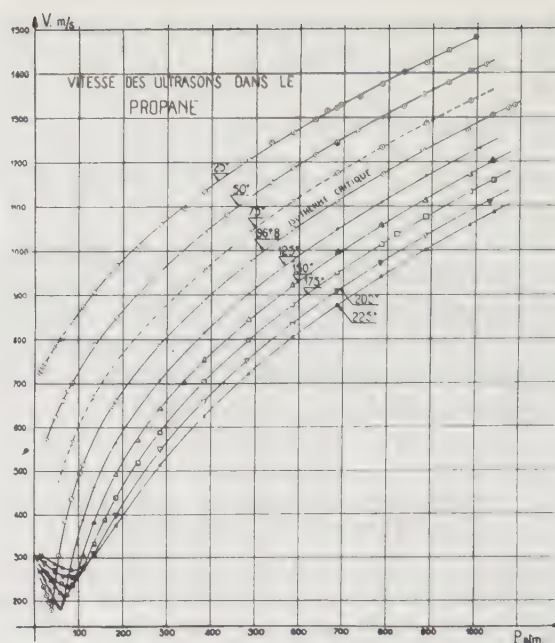


FIG. 8

TABLEAU IV
Vitesse des ultra-sons dans le propane
en fonction de la pression

P. atm	25°	50°	96,8°	125°	150°	175°	200°	225°
10	724	520	254	266	277	287	299	308
20	742	552	231	251	265	275	290	301
30	758	581	204	234	252	262	280	294,5
40	774	608	165	212	237,5	250	271	288
43	778	615	154	205	232,5	247	269	286,5
50	790	632	264	192	223	241	264	282
60	804	652	340	181,5	212,5	236	259	277,5
70	819	672	387	223	211	234	256	274
80	833	695	425	273	218	235	254,5	273
90	847	709	457	318	242,5	238	256	273
100	860	727	487	356	275	247	260,5	275
125	893	766	550	433	351,5	303,5	291	292,5
150	924	803	601	493	415	364	336,5	325,5
175	953	834	642,5	541,5	468	417	380	360
200	979	864	682	589	515	463	424	395
250	1017	918	748	661	597	540	500	465
300	1070	966	805	723	660	608	564	529
350	1110	1011	855	788	716	667	621	586
400	1146	1052	902	827	757	720	674	640
500	1214	1126	995	914	854	810	767	734
600	1275	1192	1056	990	931	888	846	814
700	1331	1252	1120	1056	1000	958	916	885
800	1384	1308	1179	1117	1064	1022	980	948
900	1432	1360	1234	1174	1124	1082	1040	1009
1000	1482	1408	1286	1226	1180	1138	1096	1065

il faut cependant remarquer que ce phénomène se manifeste très près du point critique, donc pour des pressions relativement faibles. Par contre, aux densités élevées, les courbes obtenues présentent l'allure d'un faisceau composé d'éléments sensiblement parallèles; ce fait n'avait pas été observé dans les cas précédents.

Les valeurs de la vitesse en fonction de la pression sont données par le tableau IV.

2° VARIATION DE LA VITESSE EN FONCTION DE LA DENSITÉ

L'inversion de la position relative des isothermes nous a conduit à introduire comme nouvelle variable la densité en place de la pression, les représentations nouvelles devenant alors plus comparables.

Les figures 9, 10 et 11 nous montrent, pour l'argon, l'azote et le méthane, les variations de la vitesse en fonction de la densité exprimée en unités amagats.

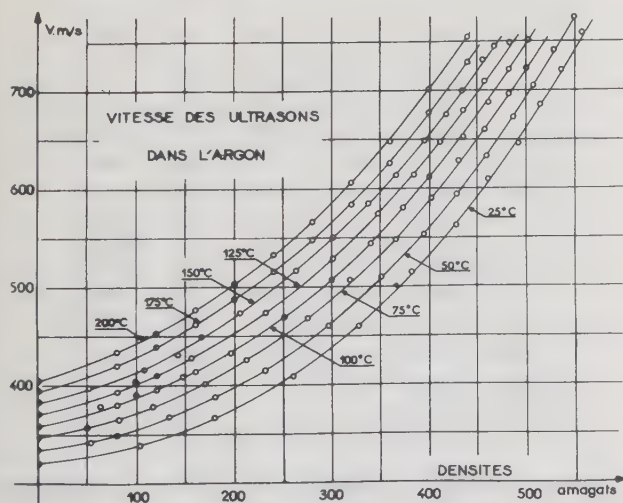


FIG. 9

Ainsi que nous pouvons le voir, la vitesse croît avec la pression et la température. Nous obtenons maintenant un ensemble de courbes sensiblement parallèles.

Les valeurs de la densité en fonction de la pression ont été déduites, pour l'argon, des équations expérimentales de Michels et Wijker [54]. Pour l'azote, nous avons utilisé les données expérimentales de Michels, Lunbeck et Wijker [55] et pour le méthane celles de Kvalnes et Gaddy [56].

Les équations d'état expérimentales relatives au propane ne nous ont pas permis d'étudier son comportement en fonction de la densité. En effet, les seules qui, à notre connaissance, existent actuellement, sont celles de J. A. Beattie, W. C. Kay et J. Kaminsky [57], qui, outre qu'elles n'intéressent que les températures supérieures à la température critique, ne sont établies que pour des pressions inférieures à 330 atmosphères, donc insuffisantes pour couvrir notre domaine expérimental.

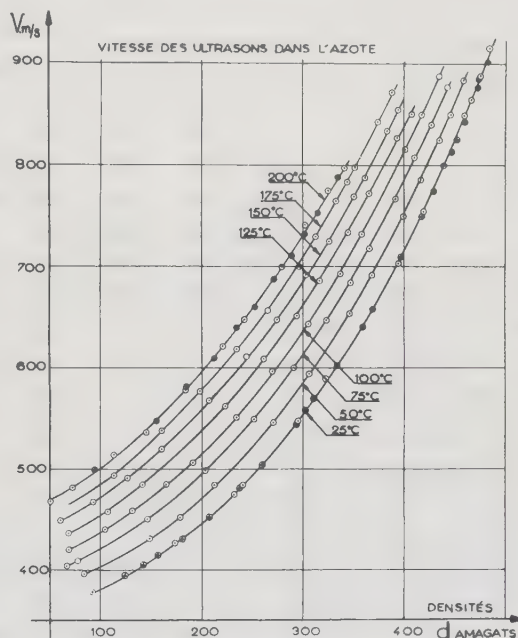


FIG. 10

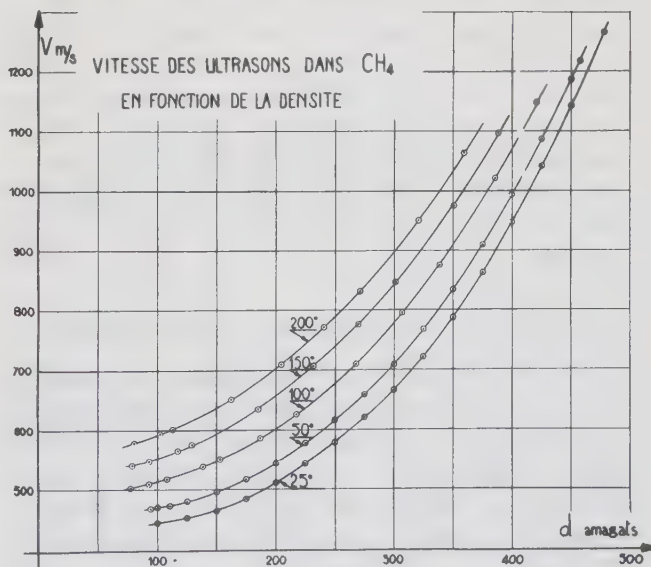


FIG. 11

Dans les tableaux V, VI et VII, nous avons consigné les résultats relatifs à la variation de la célérité en fonction de la densité pour l'argon, l'azote et le méthane.

TABLEAU V
*Vitesse des ultra-sons dans l'argon
en fonction de la densité*

d. Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
0	321	334,5	347	360	371,5	382,7	394	404,7
40	326,5	349,5	355	369	380	392,5	405	418
80	333,5	349,5	365,5	380	393	406	410	433,5
120	344	362	379	395,5	410	422	438,5	452,5
160	358	378	396	414	429	444	461	476
200	375,5	397	418	435,5	453	469	487	502,5
240	397	419,5	442	461	480	498	516	533
280	423	447	470	490	510	530	548,5	567
320	453	480	504	525	546	567	585,5	607
360	490	518	543	565,5	587	608	628	652
400	531,5	559,5	588	611	633	654	678	701
440	579,5	608,5	638	663	685	705	731	754
480	634	664	695	720	745	—	—	—
520	694	725	754	—	—	—	—	—
560	757	—	—	—	—	—	—	—

TABLEAU VI
*Vitesse des ultra-sons dans l'azote
en fonction de la densité*

d. Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
0	352	366,3	380,3	393,4	406,2	418,7	432	443,5
80	374	393	411	427	444	460	475	489,5
120	391,5	414	433,5	452	470	487	504	520
160	416	439	461	481	501	521	539	555
200	446	472	496	517	539	559	580	598,5
240	483,5	511	537	560	583	604	626	647,5
280	529	558	585	610	635	657	679,5	702,5
320	582	613	642	668	693	719	742	764,5
360	644,5	677	707	735	761	788	813	839
400	716	750	782	811	838	867	893	918
440	798	833	866	897	923	—	—	—
480	890	—	—	—	—	—	—	—

3° EQUATIONS EMPIRIQUES DES PHÉNOMÈNES

Nous avons essayé de représenter les phénomènes par des équations purement empiriques; le but principal que nous recherchions était de rendre compte avec une bonne précision de la valeur de la célérité en fonction de la densité. Nous nous sommes cependant imposé quelques conditions: 1° les équations devaient rendre compte des phénomènes dans les conditions

normales de température et de pression; 2° les coefficients correspondant aux diverses températures devaient avoir des variations continues en fonction de cette variable.

Dans ces conditions, nous avons trouvé que les courbes relatives à l'argon, à l'azote et au méthane, donnant la célérité en fonction de la densité, étaient convenablement représentées par des développements suivant les puissances croissantes de la densité d , développement que l'on pouvait limiter à la puissance 3, de la forme:

$$V = V_0 + Bd + Cd^2 + Dd^3$$

Les coefficients B, C et D étant uniquement fonction de la température. V_0 obéit à la loi des gaz parfaits. C'est-à-dire:

$$V_0^t = V_0^{t=0} (1 + at)^{1/2} \quad a = 1/273$$

TABLEAU VII
*Vitesse des ultra-sons dans le méthane
en fonction de la densité*

d Amag	25°	50°	100°	150°	200°
100	443	470	514	555	592
125	452	480,5	529	571	612
150	466	496	548	594	637
175	486	518	572	622	668
200	511	546	603	657	704
225	541,5	578	640	696	744
250	579	615	680	739	789
275	621	659	727	788	842
300	668	711	782	844	902
325	724	768,5	—	905	964
350	789	833	909	972	1034
375	860	908	—	1048	—
400	946	991	1065	—	—

D'une manière générale, les divers coefficients étaient calculés en faisant passer une courbe par quatre points équidistants de l'isotherme. Ensuite nous donnions à l'intervalle une valeur différente et nous tracions la courbe la plus probable passant par les valeurs des coefficients, en fonction de la température. Lorsque l'un d'eux était nettement aberrant, nous adoptions la valeur de la courbe pour calculer les autres coefficients. Les divers coefficients étaient ainsi calculés de proche en proche. Seules les valeurs de D ne sont pas absolument continues en fonction de la température.

Une remarque est à faire en ce qui concerne l'argon. En effet, pour ce corps, nous nous som-

mes imposé une variation linéaire, en fonction de la température, du coefficient B. Ce fait entraîne une légère erreur d'interprétation, car ainsi que nous le verrons plus loin, les valeurs de ces coefficients empiriques sont très voisines de celles que donnent les coefficients du viriel, appliqués aux vitesses du son, si nous respectons les conditions précitées.

TABLEAU VIII

Coefficients de l'équation (1)

$$V.m/s = V_0 + Bd + Cd^2 + Dd^3$$

donnant la vitesse des ultra-sons dans l'argon
en fonction de la densité

	$V_0.m/s$	$B.10^2$	$C.10^4$	$D.10^6$
25°C	321	13,33	4,16	1,40
50°	334,5	15,375	5,435	1,20
75°	347	17,3125	6,6	1,02
100°	360	19,25	7,5	0,84
125°	371,3	21,1875	8,3	0,67
150°	382,7	23,125	9	0,52
175°	394	25,0625	9,65	0,47
200°	404,7	27	10,25	0,45

TABLEAU IX

Coefficients de l'équation (1)

$$V.m/s = V_0 + Bd + Cd^2 + Dd^3$$

donnant la vitesse des ultra-sons dans l'azote

	$V_0.m/s$	$B.10^2$	$C.10^4$	$D.10^6$
25°C	352	14	13,72	1,388
50°	366,3	22	12,341	1,541
75°	380,3	27,5	12,15	1,514
100°	393,4	32	11,9	1,5
125°	406,2	36	12,016	1,472
150°	418,7	39,5	12,686	1,3195
175°	432	43	12,640	1,306
200°	443,5	46,5	12,640	1,3

TABLEAU X

Coefficients de l'équation (1)

$$V.m/s = V_0 + Bd + Cd^2 + Dd^3$$

donnant la vitesse des ultra-sons dans le méthane
en fonction de la densité

	$V_0.m/s$	$B.10^2$	$C.10^4$	$D.10^6$
25°C	449	- 39	30	2,55
50°	468	- 32,1	31,1	2,25
100°	503	- 24,8	33,75	1,85
150°	535	- 19,3	37,7	1
200°	566	- 17	43	0

Les tableaux VIII, IX et X donnent les valeurs des coefficients empiriques pour les corps précités.

4° ECARTS ENTRE LES VALEURS CALCULÉES ET L'EXPÉRIENCE

Dans les tableaux XI, XII et XIII, sont portés les écarts en mètres/seconde qui existent entre les valeurs calculées avec l'équation du paragraphe précédent et les résultats de l'expérience. Ces écarts sont très nettement inférieurs aux erreurs expérimentales, puisqu'ils ne dépassent que rarement 0,5 % des valeurs de la vitesse, et dans de nombreux cas sont de l'ordre de grandeur des erreurs de pointé.

TABLEAU XI

Argon

Différences entre les valeurs calculées
et les valeurs expérimentales ($V_c - V_e$) m/s

d. Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	+ 0,5	+ 0,1	+ 0,1	- 0,1	+ 1,1	+ 0,9	+ 0,5	+ 1,1
80	+ 1,5	+ 0,6	+ 0,1	- 0,6	+ 0,9	+ 1,3	+ 0,4	+ 0,4
120	+ 1,4	+ 0,8	+ 0,1	- 0,5	- 0,1	+ 2,4	+ 0,2	0
160	+ 0,6	- 0,1	- 0,2	- 1,6	- 0,1	+ 0,8	- 0,3	- 0,5
200	0	- 0,4	- 0,8	- 0,3	- 0,5	+ 0,2	- 0,5	+ 0
240	- 0,6	- 0,2	- 1,3	0	- 0,7	- 0,8	+ 0,2	+ 0,3
280	- 1,4	- 0,5	- 0,4	+ 1	- 0,7	- 0,5	+ 1,6	+ 1,4
320	- 0,9	- 1,4	- 0,6	+ 0,9	+ 0,1	- 1,1	+ 3	+ 0,6
360	- 1,8	- 1,7	- 0,6	+ 0,2	- 0,6	- 1,1	+ 3,1	0
400	- 1	+ 0,3	- 0,8	- 0,2	- 1,2	- 1,5	+ 1,7	- 2,1
440	- 0,1	+ 1,1	- 0,1	- 1,5	- 2,7	- 5	+ 0,1	- 2,3
480	+ 1,6	+ 2,2	- 0,1	- 1,9	—	—	—	—

TABLEAU XII

Azote

Différences entre les valeurs calculées
et les valeurs expérimentales ($V_c - V_e$) m/s

d. Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
0	0	0	0	0	0	0	0	0
80	- 1,3	- 0,4	0	+ 0,4	- 0,5	- 0,9	0	0
120	- 0,5	- 0,8	0	- 0,5	- 0,8	- 0,3	0	0
160	- 0,8	+ 0,3	+ 0,6	0	- 0,4	0	- 0,4	+ 0,6
200	0	0	0	0	- 0,9	0	0	- 1
240	+ 0,3	+ 0,5	0	- 0,6	- 0,9	+ 0,8	0	- 1,7
280	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,7	- 0,8	- 1,5	+ 0,8	+ 0,7	- 0,7
320	+ 0,8	+ 0,6	0,3	- 1,1	- 0,4	- 0,8	0	- 0,4
360	+ 0,2	+ 0,3	0,4	- 2,3	- 1	- 1,1	- 1,5	- 4
400	+ 0,3	+ 0,4	- 0,4	- 3,2	- 0,7	- 3,9	- 0,4	- 3,7
440	- 0,6	+ 0,3	- 0,5	- 4,8	0	—	—	—
480	- 1,2	—	—	—	—	—	—	—

(1) Dans l'équation, les densités d sont exprimées en unités amagat.

TABLEAU XIII

Méthane

Différences entre les valeurs calculées
et les valeurs expérimentales ($V_c - V_e$) m/s

d Amag	25°	50°	100°	150°	200°
100	- 0,7	- 0,5	0	- 0,6	0
125	0	+ 0,4	- 0,7	+ 0,8	0
150	+ 0,6	+ 1,5	0	+ 0,3	+ 0,3
175	- 1,6	+ 1	+ 0,9	0	0
200	+ 0,4	0	0	- 1,8	0
225	- 0,3	+ 0,8	- 0,8	- 1,1	+ 1,5
250	0	- 0,6	+ 0,8	- 1	+ 1,3
275	+ 0,8	+ 1,7	+ 1,6	0	+ 2,5
300	+ 2,9	+ 1,4	+ 0,4	- 0,6	0
325	+ 2,7	+ 0,9	—	0	+ 1
350	+ 0,3	0	0	0	- 1,7
375	- 0,8	- 4,4	—	- 2,5	—
400	- 9,8	- 9,7	- 2,8	—	—

5° DÉTERMINATION DES GRANDEURS
THERMODYNAMIQUES

La vitesse des ultra-sons et les équations d'états nous donnent la possibilité de déduire deux grandeurs thermodynamiques importantes : le coefficient de compressibilité adiabatique et le rapport des chaleurs spécifiques.

En toute rigueur, la vitesse du son est liée à l'élasticité adiabatique E et à la densité d par la relation :

$$V^2 = \frac{E}{d}$$

Si nous considérons la relation reliant le coefficient de compressibilité adiabatique β_{adia} , le coefficient de compressibilité β_{iso} et le rapport γ des chaleurs spécifiques :

$$E = \frac{1}{\beta_{\text{adia}}} = \frac{\gamma}{\beta_{\text{iso}}}$$

nous obtenons immédiatement :

$$\beta_{\text{adia}} = \frac{1}{V^2 \cdot d}$$

et comme, par définition :

$$\beta_{\text{iso}} = \frac{1}{v} - \left[\frac{\delta v}{\delta p} \right]_T$$

nous aurons :

$$V^2 = \gamma \cdot v^2 \left[\frac{\delta p}{\delta v} \right]_T$$

d'où nous tirons :

$$\gamma = \frac{V^2}{v^2} \left[\frac{\delta v}{\delta p} \right]_T$$

Les relations P.V.T. expérimentales faisant intervenir généralement le produit PV, la pression ou la densité, transformons l'équation de Laplace :

$$\gamma = \frac{V^2}{v^2} \left[\frac{\delta v}{\delta p} \right]_T$$

par la méthode de Hubbard et Hodge [58]), de manière à introduire le produit PV.

$$\gamma = - \frac{V^2}{(pv)^2} \cdot p^2 \cdot \left[\frac{dp}{dv} \right]_T$$

Mais :

$$\frac{\delta(pv)}{\delta(v)} = p + v \cdot \frac{\delta p}{\delta v}$$

d'où :

$$\frac{\delta p}{\delta v} = \frac{1}{v} \left(\frac{\delta(pv)}{\delta(v)} - p \right)$$

nous aurons finalement :

$$\gamma = \frac{V^2}{pv} \left[\frac{1}{1 - \frac{1}{p} \left(\frac{\delta(pv)}{\delta v} \right)} \right]$$

la densité s'introduit aisément en remarquant que :

$$\frac{d}{dv} = \frac{\delta}{\delta v} \cdot \frac{\delta v}{\delta d} \text{ avec } v = \frac{1}{d}$$

d'où :

$$\frac{\delta v}{\delta d} = - \frac{1}{d^2}$$

$$\frac{\delta(pv)}{\delta(v)} = - d^2 \frac{\delta v}{\delta d}$$

la nouvelle relation sera par conséquent :

$$\gamma = \frac{V^2}{pv} \left[\frac{1}{1 + \frac{d}{pv} \left[\frac{\delta pv}{\delta d} \right]_T} \right]$$

a) Rapport des chaleurs spécifiques de l'argon et de l'azote.

Michels et ses collaborateurs ayant exprimé le produit PV de ces corps sous forme de développements limites du type :

$$pv = A + Bd + Cd^2 + Yd^3 + Dd^4 + Zd^5 + Ed^6 + Fd^7$$

Il nous a été facile de calculer le terme $d(pv)$ et de déduire les valeurs du rapport des $d(d)$ et de déduire les valeurs du rapport des chaleurs spécifiques en fonction de la densité. Les résultats relatifs à l'argon et à l'azote sont consignés dans les tableaux XIV et XV.

TABLEAU XIV

Rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ des chaleurs spécifiques de l'argon

d. Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
80	1,877	1,868	1,848	1,845	1,815	1,780	1,797	1,785
120	2,064	1,995	1,946	1,933	1,887	1,844	1,844	1,828
160	2,163	2,100	2,036	1,995	1,949	1,906	1,896	1,875
200	2,230	2,167	2,100	2,044	1,993	1,949	1,927	1,901
240	2,280	2,205	2,138	2,066	2,018	1,978	1,932	1,903
280	2,317	2,219	2,142	2,069	2,021	1,991	1,943	1,912
320	2,319	2,220	2,130	2,062	2,020	1,982	1,935	1,914
360	2,297	2,198	2,101	2,048	2,001	1,962	1,911	1,902
400	2,242	2,144	2,072	2,023	1,974	1,931	1,903	1,895
440	2,182	2,088	2,046	1,991	1,942	1,906	1,874	1,859
480	2,098	2,032	1,991	1,947	1,913			
520	2,026	1,976						
560	1,935							

Comme le montrent les figures 12 et 13, qui donnent les variations du rapport des chaleurs spécifiques en fonction de la densité, ce dernier passe par un maximum qui tend à diminuer lorsque la température augmente; cette diminution est d'autant plus accentuée que nous nous éloignons du point critique, point pour lequel nous avons des valeurs très élevées. Il est à remarquer que ces maxima se situent dans la zone de densité critique proche de la valeur critique de cette variable, pour le corps étudié.

TABLEAU XV

Rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ des chaleurs spécifiques de l'azote

d Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°
80	1,548	1,539	1,518	1,493	1,488	1,488
120	1,605	1,585	1,567	1,540	1,530	1,516
160	1,652	1,617	1,593	1,568	1,553	1,539
200	1,680	1,644	1,619	1,587	1,571	1,553
240	1,699	1,666	1,634	1,596	1,576	1,555
280	1,696	1,667	1,625	1,593	1,571	1,549
320	1,681	1,644	1,615	1,585	1,564	1,541
360	1,647	1,618	1,596	1,571	1,546	1,528
400	1,613	1,596	1,576	1,554	1,533	1,517
440	1,598	1,577	1,552	1,535		
480	1,549					

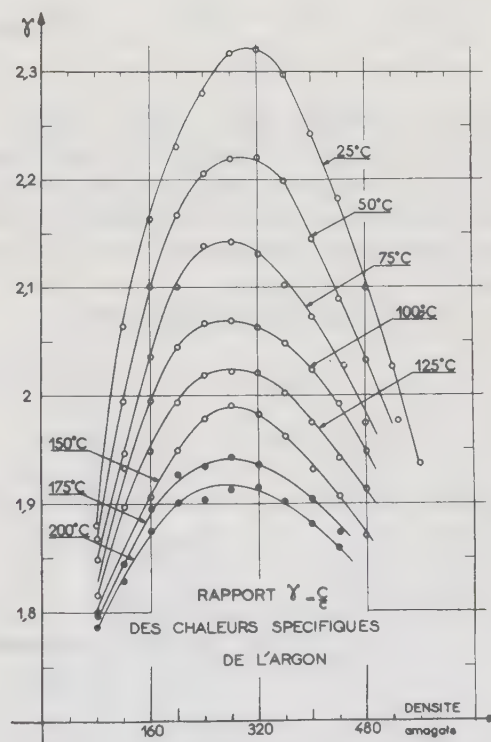


FIG. 12

Pour ces deux corps, les valeurs que nous avons obtenues à partir des vitesses ultra-sonores sont en accord avec celles déduites par Michels et ses collaborateurs des équations d'état expérimentales. Cependant, une très légère différence se manifeste aux températures de 100, 125 et 150°. Cette divergence est d'environ 0,5 %; elle se manifeste surtout dans la zone des maxima, les valeurs que nous obtenons étant très légèrement supérieures. Mais dans

tous les cas, l'écart reste inférieur aux erreurs d'expérience, qui sont voisines de 1 % [59] [60].

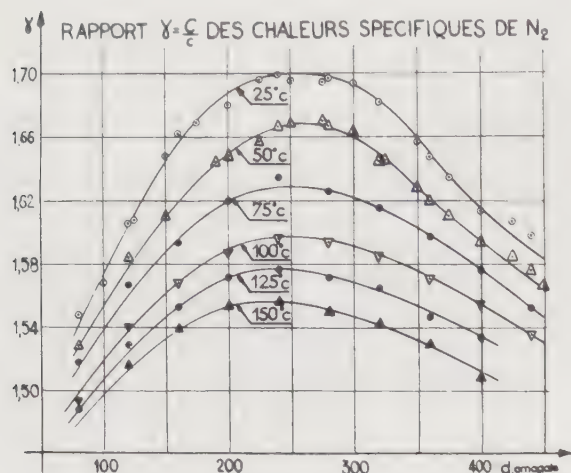


FIG. 13

Pour le méthane, nous avons utilisé, pour calculer le rapport des chaleurs spécifiques, les calculs de Levchenko [61], qui, reprenant les données expérimentales de Kvalnes et Gaddy [56], en a déduit les valeurs, entre autres, de

$$\frac{p}{v} \frac{dv}{dp} \text{ que nous avons employées.}$$

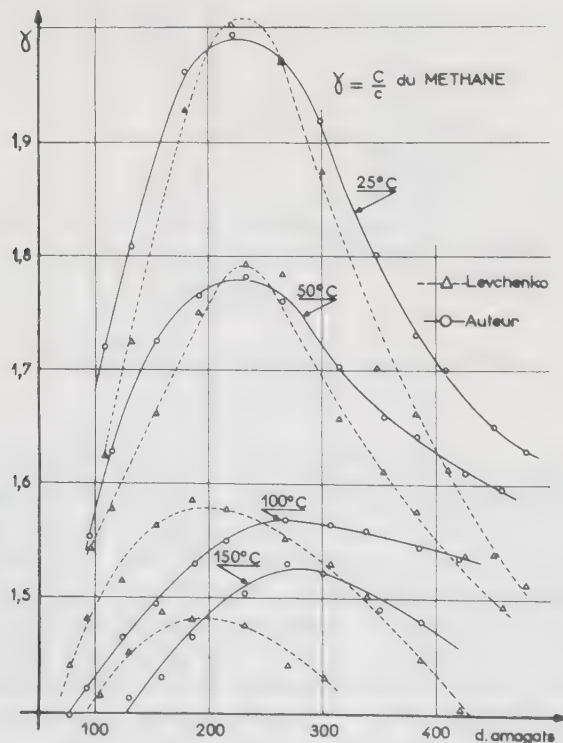


FIG. 14

Ainsi que le montre la figure 14, l'accord entre les valeurs calculées par Levchenko et les nôtres est beaucoup moins satisfaisant que pour les corps précités. Nous pensons que le manque de précision des équations d'état est la cause de cette importante divergence.

Aucun calcul n'a pu être fait en ce qui concerne le propane, faute de données expérimentales suffisantes sur les équations d'état.

b) Coefficients de compressibilité adiabatique.

Ces derniers ont été déduits de la relation :

$$\beta = \frac{1}{V^2 \cdot d}$$

Les mêmes équations d'état expérimentales ont été utilisées comme précédemment pour déduire les densités en fonction de la pression. Pour le propane, ce sont les valeurs de Beattie et ses collaborateurs [57] qui nous ont permis de le calculer dans le domaine restreint de ces données.

TABLEAU XVI

Coefficient de compressibilité adiabatique de l'argon

$$\beta = \frac{1}{d \cdot C^2} \times 10^{12} \text{ c.g.s.}$$

d Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°
80	6163	5477	5049	4547	4319	4077
120	3769	3393	3112	2836	2652	2509
160	2603	2328	2121	1946	1808	1692
200	1903	1688	1527	1404	1300	1213
240	1425	1261	1133	1046	965	897
280	1070	954	860	794	731	676
320	800	724	657	606	560	518
360	616	553	505	465	430	400
400	471	426	387	357	333	312
440	360	328	299	276	258	242
480	278	253	230	215	200	—

Les tableaux XVI, XVII, XVIII et XIX donnent respectivement les valeurs de ce coefficient, pour l'argon, l'azote, le méthane et le propane. L'allure des phénomènes nous est montrée par les figures 15, 16, 17 et 18.

Les variations sont relativement importantes aux fortes pressions, mais semblent tendre vers des valeurs très peu différentes aux densités élevées. Ceci confirme l'hypothèse simple que

nous avons émise : un gaz fortement comprimé peut être, en première approximation, assimilé à un liquide.

TABLEAU XVII

Coefficient de compressibilité adiabatique de l'azote

$$\beta = \frac{1}{d.C^2} \times 10^{12} \text{ c.g.s.}$$

d Amag	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°
80	7146	6481	5917	5482	5070	4703	4430	4172
120	4337	3888	3546	3262	3018	2810	2623	2464
160	2888	2593	2353	2156	1991	1841	1720	1623
200	2010	1802	1625	1496	1376	1280	1189	1116
240	1426	1281	1156	1062	980	913	850	795
280	1023	921	836	768	708	662	619	577
320	738	665	606	560	520	483	453	423
360	536	485	444	411	383	368	355	316
400	391	356	327	304	283	266	250	236
440	285	261	242	226	211	199	—	—

TABLEAU XVIII

Coefficient de compressibilité adiabatique du méthane

$$\beta = \frac{1}{d.C^2} \times 10^{12} \text{ c.g.s.}$$

d Amag	25°	50°	100°	150°	200°
100	7071	6311	5272	4575	3978
125	5469	4840	3970	3432	2978
150	4316	3778	3095	2634	2290
175	3386	2960	2443	2052	1785
200	2659	2347	1923	1615	1406
225	2101	1861	1533	1279	1119
250	1658	1474	1217	1020	896
275	1314	1171	967	816	718
300	1048	924	764	652	575
325	—	—	—	524	462
350	643	572	482	422	372
375	—	—	—	337	—
400	389	353	305	—	—
450	285	222	—	—	—

Les variations de ce coefficient en fonction de la pression présentent un aspect assez semblable à celles que nous venons d'obtenir en fonction de la densité. Cependant, l'allure d'hyperbole se trouve être plus accentuée dans cette nouvelle représentation. Ceci nous conduit à introduire des coordonnées logarithmiques.

La nouvelle représentation devrait nous donner des droites. En fait, c'est bien ce que nous obtenons pour des pressions supérieures à 250 atm. Aux faibles pressions, nous assistons

à un recouplement des divers isothermes, les points représentatifs n'étant plus situés sur les droites.

TABLEAU XIX

Coefficient de compressibilité adiabatique du propane

$$\beta = \frac{1}{d.C^2} \times 10^{11} \text{ c.g.s.}$$

d mol/l	96,8°	125°	150°	175°	200°	225°
1	4602	3905	3543	3342	2966	2687
1,5	3687	3054	2669	2513	2145	1915
2	3331	2698	2250	1993	1690	1499
2,5	—	2393	1944	1643	1384	1222
3	3067	2139	1693	1381	1162	1014
3,5	—	1914	1455	1173	985	851
4	2342	1704	1257	1009	826	703
4,5	—	1513	1080	857	676	568
5	1888	1250	888	711	541	454
6	1561	730	534	414	327	283
7	721	383	292	230	194	170
8	286	193	153	128	110	99
9	122	94	80	71	—	—
10	56	48	—	—	—	—

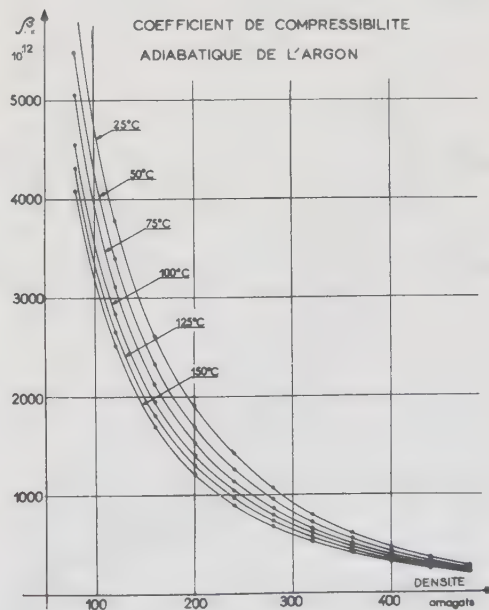


FIG. 15

Les variations du coefficient de compressibilité adiabatique sont convenablement représentées, aux fortes pressions, par une relation du type :

$$\beta \cdot Pr = \text{Constante}$$

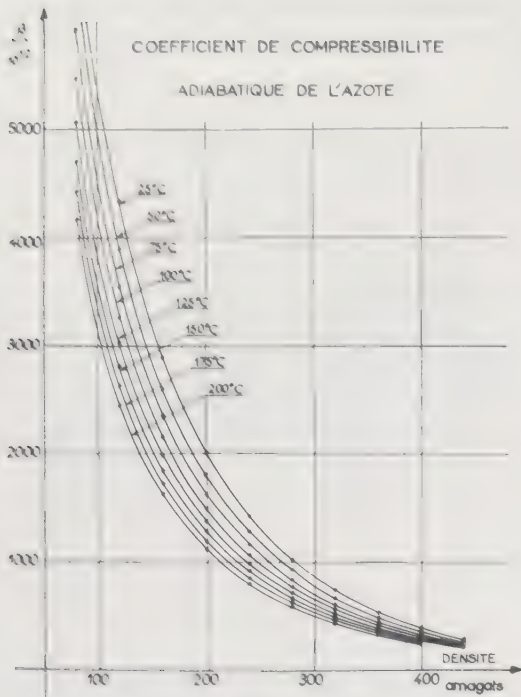


FIG. 16

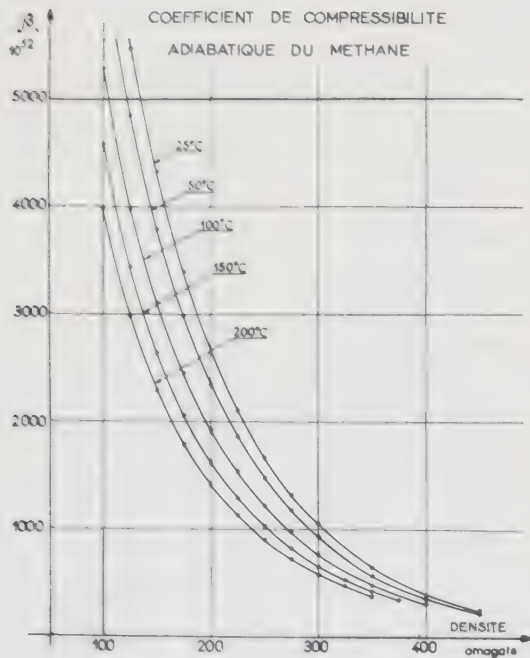


FIG. 17

ment le même pour les trois corps, et a une valeur voisine de $3/2$ qui diminue très faiblement avec la température. De plus, la constante conserve une valeur à peu près identique pour ces trois gaz.

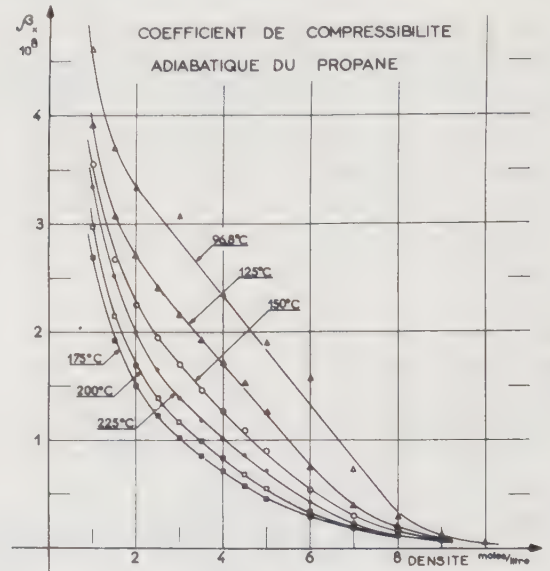


FIG. 18

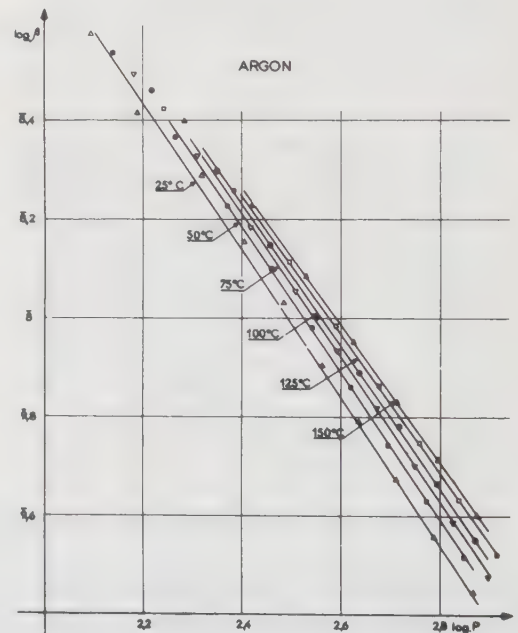


FIG. 19

Les figures 19, 20 et 21 illustrent cette nouvelle représentation. Il faut noter que l'exposant r , se rapportant aux droites représentatives des variations du coefficient de compressibilité de l'argon, de l'azote et du propane, est sensible-

6° VARIATIONS AVEC LA TEMPÉRATURE

a) De la vitesse.

Nous ne reviendrons pas sur les propriétés des courbes isothermes en fonction de la den-

sité ou de la pression que nous avons examinées aux paragraphes précédents. Nous allons envisager les courbes isochores et les isobares. Comme nous avons pu le voir lorsque nous por-

tons la vitesse en fonction de la densité, la vitesse croît avec la température; par conséquent, les isochores ne présenteront aucun point singulier, ainsi que le montrent les figures 22, 23 et 24 relatives à l'argon, à l'azote et au méthane. Ces courbes peuvent être représentées avec une bonne approximation par un développement

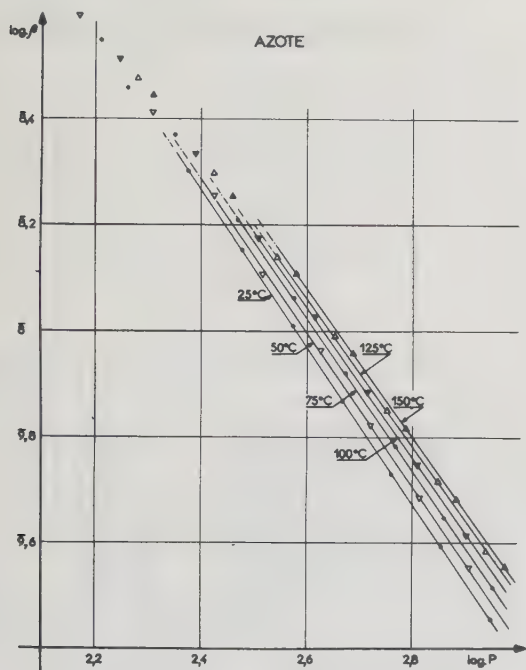


FIG. 20

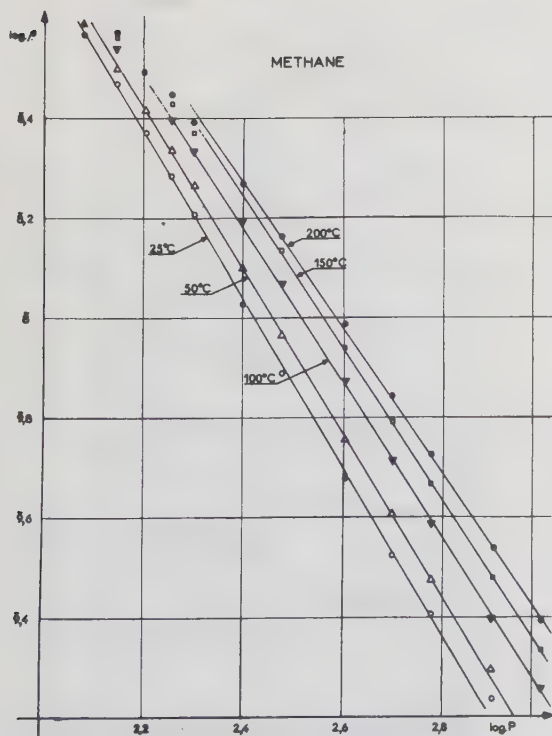


FIG. 21

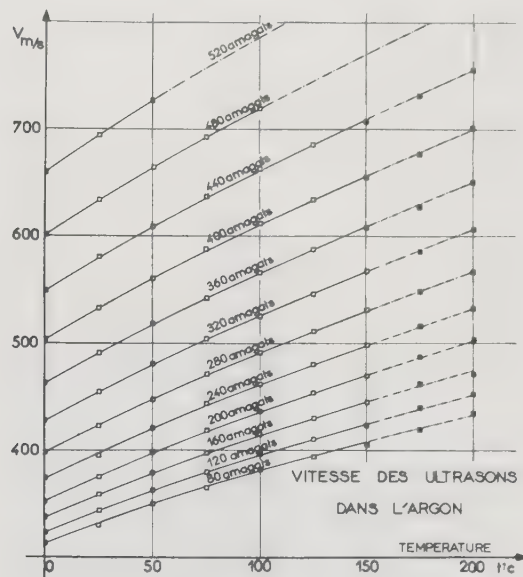


FIG. 22

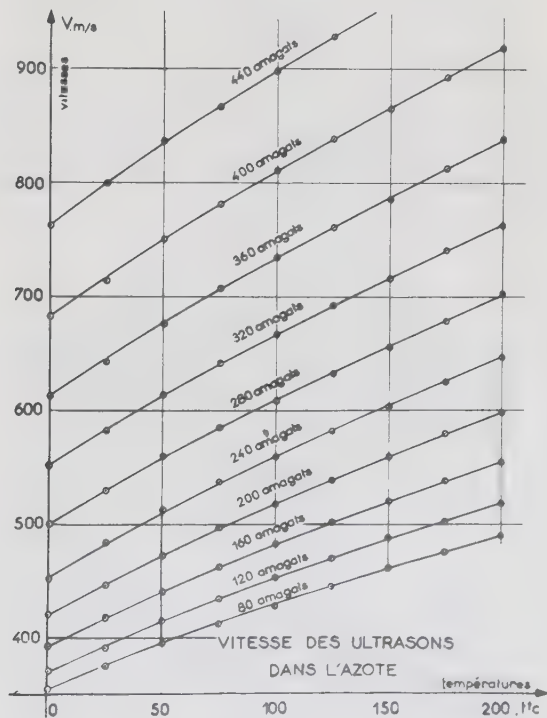


FIG. 23

limité suivant les puissances croissantes de la température de la forme :

$$V_d = V_d^{t=0} + B_d \cdot t + C_d \cdot t^2$$

V_d , B_d , C_d sont des coefficients qui ne dépendent que de la densité.

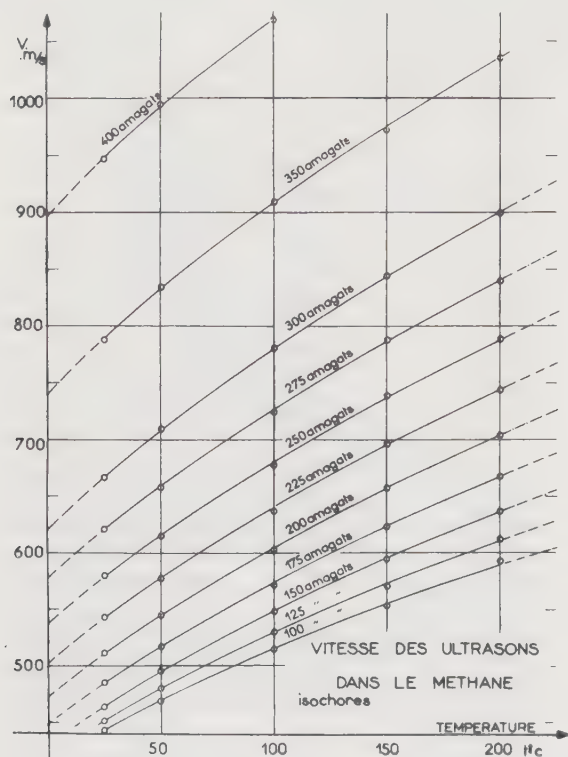


FIG. 24

A titre d'exemple, les calculs ont été effectués pour l'azote. Les tableaux XX et XXI donnent respectivement les valeurs de ces derniers coefficients et les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

TABLEAU XX

Coefficients de l'équation

$$V_d = V_d^{t=0} + B_d \cdot t + C_d \cdot t^2$$

donnant la vitesse des ultra-sons en fonction de la température à densité constante

d Amag	V_0 . m/s	$B_d \cdot 10^2$	$C_d \cdot 10^4$
80	354	80,5	- 6
120	370	89	- 6,5
160	392	97,25	- 7
200	420	105	- 7,5
240	456	112,5	- 8
280	499	119,6	- 8,5
320	551	126,5	- 9
360	612	133	- 9,5
400	682	139	-10
440	762	145	-10,5

TABLEAU XXI

Différences entre les valeurs calculées avec l'équation :

$$V_d = V_d^{t=0} + B_d \cdot t + C_d \cdot t^2$$

donnant la vitesse des ultra-sons en fonction de la température à densité constante et les valeurs exceptionnelles

	80	120	160	200	240	280	320	360	400	440
25°	-0,3	+0,3	0	0	0	-0,6	0	0	0	0
50°	0	-1,1	0	-1,4	0	-1,3	-1	-0,9	-1	-0,9
75°	0	-0,5	0	-1,5	-1,1	-1,1	-1,1	-0,5	-1,4	-0,9
100°	+0,5	+0,1	+1	+0,5	+0,5	0	+0,5	+0,5	0	-0,3
125°	+1,2	+1	+1	+0,5	+1,1	0	+2,1	+2,5	+2,1	+4,1
150°	+1,3	+1,9	+1,1	+1,6	+2,8	+1,9	+1,5	+2,1	+1	—
175°	+1,5	+1,2	+1,8	+0,7	+2,4	+2,8	+1,1	+2,6	+0,6	—
200°	+1,5	+2	+3,5	+1,5	+1,5	+1,7	+3,5	+1	+2	—

Dans le cas des courbes isobares, ces dernières présenteront un point singulier dû à l'inversion de la position relative des différents isothermes. Cette particularité se trouve mise en évidence par le minimum que présentent ces courbes. Alors que ce dernier est inexistant, ou peu accentué, pour les faibles pressions, il devient de plus en plus apparent quand la pression augmente. Les courbes qui, initialement, avaient une pente positive, voient celle-ci devenir partiellement puis entièrement négative, de

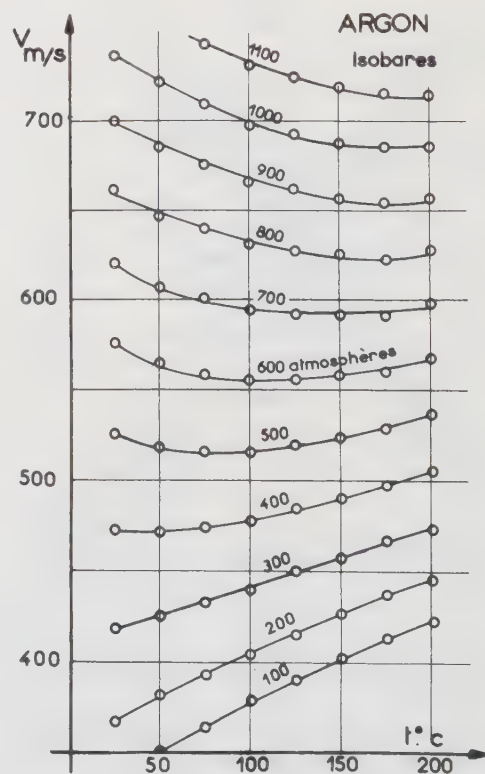


FIG. 25

sorte que le minimum semble rejeté vers les températures. Ce fait est encore plus accentué dans le cas du propane, où nous nous trouvons

relativement plus près du point critique. Les figures 25, 26 et 27 nous montrent l'allure des isobares dans l'argon, le méthane et le propane.

b) Du coefficient de compressibilité adiabatique.

Les figures 28, 29 et 30, relatives à l'argon, l'azote et le méthane, donnent les variations

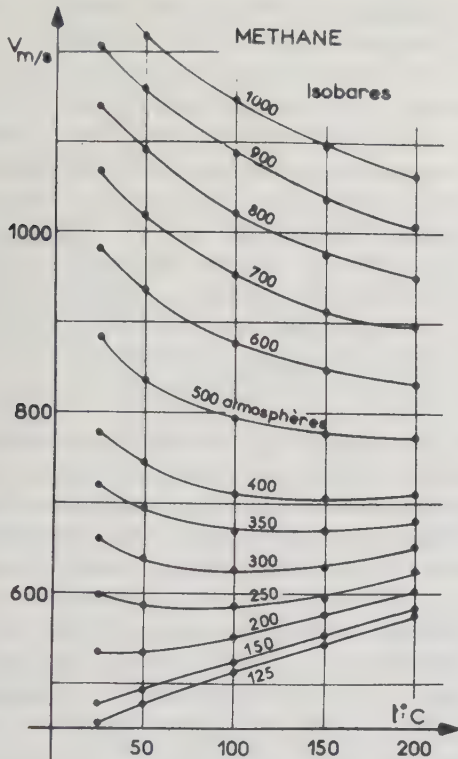


FIG. 26

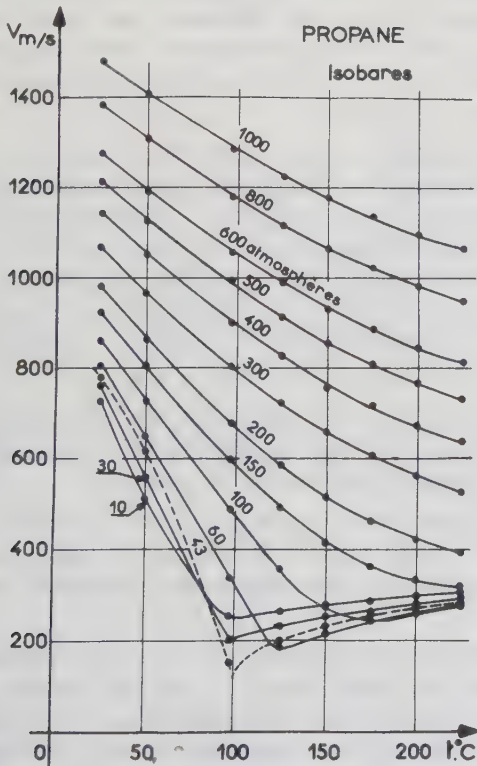


FIG. 27

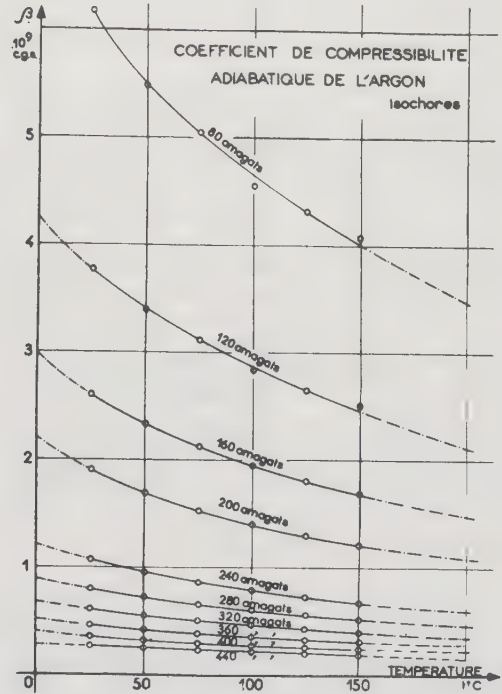


FIG. 28

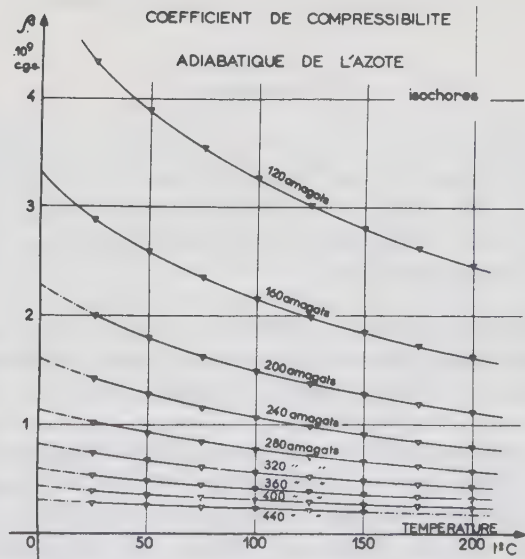


FIG. 29

du coefficient de compressibilité adiabatique en fonction de la température.

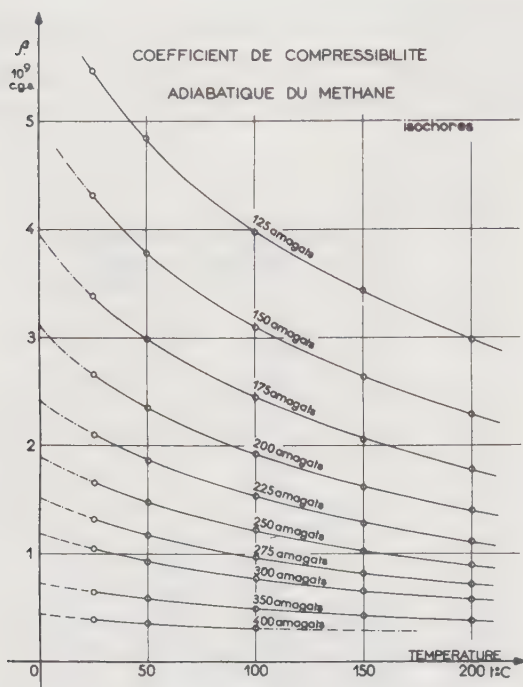


FIG. 30

Ces courbes permettent de prévoir que pour des densités plus importantes, ce coefficient deviendra pratiquement indépendant de la température, dans le domaine que nous avons étudié, c'est-à-dire que nous nous rapprocherions du coefficient des compressibilités du liquide.

7° DISPERSION

Dans le but de mettre en évidence une éventuelle dispersion en fonction de la fréquence ultrasonore, nous avons effectué des mesures entre 1 et 4 MHz pour la plupart des corps que nous avons étudiés.

Pensant que cette variation avec la fréquence pouvait être faible, nous nous sommes efforcé d'éliminer l'erreur sur la pression. Dans ce but, les essais aux diverses fréquences étaient faits dans des conditions identiques de remplissage, c'est-à-dire que nous opérons à densité constante. Pour l'argon, l'azote et le propane, les valeurs ainsi obtenues, pour des fréquences comprises entre 0,9 et 4,2 MHz se recoupaient

à mieux que 3 pour 1 000. Lors de mesures préliminaires effectuées sur l'azote [62] [63] pour des températures modérées, nous avons observé une légère différence entre nos valeurs de la célérité et celles calculées par Michels et ses collaborateurs [55]. Si nous assimilons les données thermodynamiques de ces auteurs à celles que fourniraient des ondes sonores de très basses fréquences, nous pouvons attribuer la divergence observée à un effet de dispersion. Dans le but de vérifier l'existence de ce phénomène, nous avons repris ces mesures en faisant varier la fréquence dans les limites précitées. Aucune dispersion ne fut observée. La divergence avec les valeurs thermodynamiques subsiste, elle demeure très faible et reste inférieure à 1 %.

Le calcul de la célérité à partir des relations P.V.T. fait intervenir les deux premières dérivées de sorte que des erreurs expérimentales même faibles peuvent avoir des incidences importantes. Dans une étude très récente, Jepson et Rowlinson [64] montrent que les interactions entre le gaz étudié et le liquide compresseur peuvent être non négligeables dans certaines conditions expérimentales. Il serait nécessaire de voir quelle est leur répercussion sur les relations P.V.T. obtenues par Michels et ses collaborateurs, mesures qui semblent être les plus précises que nous connaissions. Dans ces conditions, nous pouvons conclure, pour ces trois corps, à l'absence de dispersion mesurable.

Ce résultat est à rapprocher de ceux de A. H. Hodge [65] qui a étudié le comportement de l'azote jusqu'à des pressions de 100 atmosphères, de J. C. Hubbard et A. H. Hodge [66] qui donnent le rapport des chaleurs spécifiques de ce même corps; de V. O. Knudsen [67], [68] et [69] qui a cherché à voir quelle était l'influence de traces de vapeur d'eau, tant au point de vue de la vitesse que du point de vue de l'absorption. Tous ces auteurs s'accordent pour reconnaître l'azote comme non dispersif.

Pour le propane, Lambert et Rowlinson [70] concluent aussi [71] à l'absence de dispersion dans un domaine de fréquences allant de 0,5 à 4 MHz.

Les conditions expérimentales du méthane ayant été très différentes, en ce qui concerne la dispersion, nous ne saurions nous prononcer aussi nettement. Des mesures avaient d'abord été faites pour les faibles pressions [72] aux

fréquences de 720, 890 et 1 030 kHz. Les courbes que nous avons obtenues étaient très légèrement différenciées, les écarts étant cependant dans la limite des erreurs. La position relative de ces courbes semble indiquer cependant une très légère dispersion, que paraît confirmer la comparaison entre le rapport des chaleurs spécifiques calculé par Levchenko [59], à partir des équations d'état, et nos résultats [73].

Reprenant des mesures initiales à hautes pressions que nous avons faites pour des fréquences voisines de 900 kHz, nous les avons étendues à 2 900, 3 175, 3 750, 4 350 et 4 900 kHz. Ces nouvelles mesures n'étaient pas dispersives, mais elles se différenciaient à partir des pressions voisines de 400 atm, de la courbe obtenue pour la fréquence de 900 kHz [74]. Nous en avons alors conclu à la présence d'un phénomène de dispersion, dû à des actions intermoléculaires, car il était de sens opposé à celui que nous avons cru observer aux faibles pressions; il serait par conséquent spécifiquement dû à la pression. Il nous a paru intéressant de remarquer que le phénomène se manifeste dans un domaine de pression où l'on sait que la viscosité cinématique passe par un minimum [75].

Ayant repris récemment des mesures sur ce corps, dans un domaine de températures plus étendu, il nous fut impossible de conclure dans un sens ou dans l'autre, du fait du manque de précision aux fortes pressions et aux fréquences faibles. La présence de petites quantités d'impuretés est susceptible de fausser grandement les résultats. Pour des densités importantes, il serait nécessaire, pour pouvoir conclure avec certitude, d'opérer avec un corps rigoureusement pur et d'étendre le domaine d'investigation aux fréquences intermédiaires.

Suggestion d'une méthode pour la détermination des relations P V T basée sur l'utilisation de la célérité des ultra-sons comme variable intermédiaire.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques nécessite la connaissance des relations P V T expérimentales, et ainsi que nous avons pu le voir, ces dernières font parfois totalement ou partiellement défaut. Nous avons pensé nous affranchir de cette tutelle en utilisant les ultra-sons comme paramètre intermédiaire pour dé-

terminer les relations P V T. En effet, celles-ci peuvent être obtenues de la façon suivante :

1° Mesures de la célérité en fonction de la pression à diverses températures constantes. Par cette série de manipulations, nous obtenons des courbes isothermes.

2° Mesures de la célérité en fonction de la température en maintenant les densités constantes. Cette nouvelle série de mesures nous fournit des isochores.

En nous plaçant dans des conditions identiques de célérité et de température, nous déduisons immédiatement, par de simples pointés sur les diverses courbes, la correspondance entre la pression et la densité.

La réalisation expérimentale de cette méthode semble relativement aisée. Le seul point délicat sera de déterminer les diverses conditions de remplissage lors de la deuxième série de mesures. Elle semble susceptible, de plus, de rendre de grands services pour l'extension dans l'échelle des températures d'équations d'états déjà établies. Dans ce cas, ces dernières peuvent alors être prises comme référence et l'état de remplissage se trouve connu immédiatement.

La célérité des ultra-sons ne servirait, dans ces mesures, que de variable intermédiaire; toute autre propriété physique du fluide considéré pourrait jouer le même rôle, mais la célérité, qui est mesurable avec précision, est un paramètre particulièrement avantageux.

INTERPRÉTATION

Les diverses équations d'état, que nous connaissons actuellement, ne suffisent pas à rendre compte des phénomènes qui ont lieu aux fortes densités. Parmi ces équations, celles qui fournissent l'accord le plus satisfaisant, dans une gamme de pressions relativement étendue, sont les équations semi-empiriques qui font appel au développement du viriel. Cependant, les coefficients de ce dernier, pour les ordres supérieurs, sont soit partiellement soit totalement inconnus.

En collaboration avec R. Bergeon [76], nous avons présenté une comparaison entre les résultats relatifs aux célérités du son mesurées expérimentalement et celles qui se calculent à partir de l'équation d'état théorique d'un fluide

Lennard Jones. Nous avons obtenu une expression générale donnant le carré de la célérité

valable quelle que soit l'atomicité du gaz considéré.

$$c^2 = \frac{RT\gamma_0}{M} \left[1 + \frac{1}{V^*} \left(2B_0^* + \frac{2B_1^*}{\lambda_0} + \frac{B_2^*}{\lambda_0^2\gamma_0} \right) + \frac{1}{V^{*2}} \left(\frac{K_B^2}{\lambda_0^3\gamma_0} + \frac{3\lambda_0 + 2}{\lambda_0\gamma_0} C_0^* + \frac{2\lambda_0 + 1}{\lambda_0^2\gamma_0} C_1^* + \frac{1}{2\lambda_0^2\gamma_0} C_2^* \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{V^{*3}} \left(\frac{(2B_1^* + B_2^*) K_B^2}{\lambda_0^4\gamma_0} + \frac{K_B K_C}{\lambda_0^2\gamma_0} + \frac{4\lambda_0 + 2}{\lambda_0\gamma_0} D_0^* + \frac{6\lambda_0 + 2}{3\lambda_0^2\gamma_0} D_1^* + \frac{1}{3\lambda_0^2\gamma_0} D_2^* \right) \right]$$

$$K_B = \lambda_0 B_0^* + (\lambda_0 + 2) B_1^* + B_2^*,$$

$$K_C = 2\lambda_0 C_0^* + (2\lambda_0 + 2) C_1^* + C_2^*.$$

avec : $\lambda_0 = \frac{1}{\gamma_0 - 1}$ (3)

Dans l'ignorance de la forme théorique exacte du 4^e coefficient du viriel en fonction de la température, nous avons d'abord arrêté le développement, donnant la célérité, au terme en $1/V^2$.

Pour le cas d'un gaz diatomique, nous aurons $\gamma_0 = 7/5$, d'où :

$$c^2 = \frac{7RT}{5M} \left[1 + \frac{1}{35} \left[70B_0^* + 28B_1^* + 4B_2^* \right] \frac{1}{V^*} \right. \\ \left. + \frac{1}{175} \left[2(5B_0^* + 9B_1^* + 2B_2^*)^2 + 375C_0^* + 120C_1^* + 10C_2^* \right] \frac{1}{V^{*2}} \right]$$

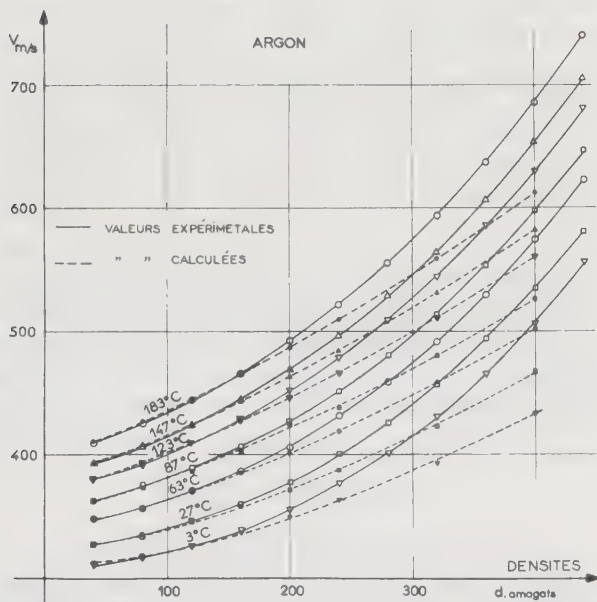


FIG. 31

Dans ces conditions, l'expression générale devient, pour un gaz monoatomique, pour lequel $\gamma_0 = 5/3$:

$$c^2 = \frac{5RT}{3M} \left[1 + \frac{1}{15} \left[30B_0^* + 20B_1^* + 4B_2^* \right] \frac{1}{V^*} \right. \\ \left. + \frac{1}{45} \left[2(3B_0^* + 7B_1^* + 2B_2^*)^2 + 117C_0^* + 48C_1^* + 6C_2^* \right] \frac{1}{V^{*2}} \right]$$

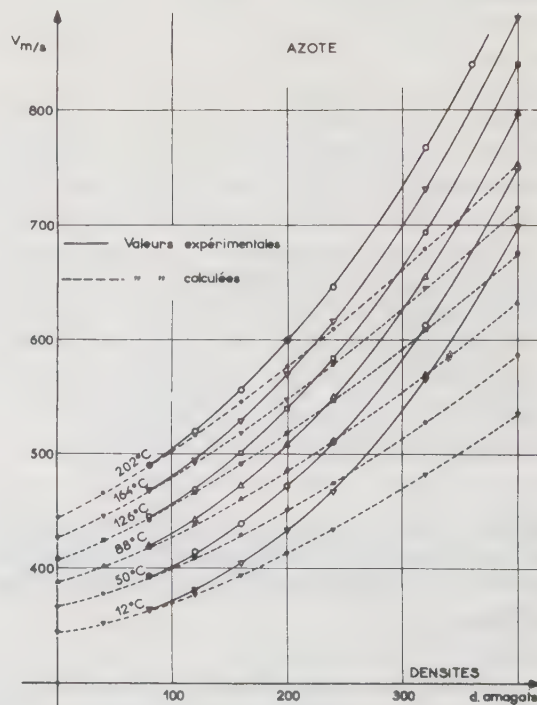


FIG. 32

Ces relations ont été appliquées respectivement à l'argon et à l'azote. Pour l'argon, les constantes de forces déduites des seconds coef-

ficients du viriel sont : $b_0 = 49,8 \text{ cm}^3/\text{mole}$. $\epsilon^*/k = 120^\circ \text{ K}$. Pour l'azote, nous avons de même : $b_0 = 63,78 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $\epsilon^*/k = 95,05^\circ \text{ K}$. Ces valeurs avaient été obtenues, pour les premières, par Michels, Wijker et Wijker [54] et pour les secondes par Michels, Wouters et De Boer [77] [78].

Ainsi que le montrent les figures 31 et 32, nous obtenons un très bon accord pour les faibles densités, disons inférieures à 150 densités amagat. Au-delà de cette densité, les courbes théoriques donnent des valeurs très nettement inférieures aux résultats expérimentaux; on voit que le 4^e coefficient du viriel devient nécessaire pour rendre compte des phénomènes.

Le méthane se différencie des deux corps précédents, par le fait que le γ_0 ne peut être pris comme constant en fonction de la température; nous avons donc utilisé les données expérimentales de Michels et Nederbragt [79] relatives aux variations de C_v . Les constantes intermoléculaires nous ont été fournies par ces mêmes auteurs [80]. Leurs valeurs sont : $b_0 = 70,16$ et $\epsilon^*/k = 148,2$.

La divergence que nous avons rencontrée aux densités élevées nous a conduit à introduire le 4^e coefficient. Dans l'ignorance de la forme théorique exacte de ce dernier, en fonction de la température, nous avons adopté la valeur constante de 0,2869 qui correspond au modèle des sphères rigides non attractives, de diamètre σ . Les valeurs obtenues sont plus élevées que les valeurs expérimentales, du moins en ce qui concerne les densités moyennes, car pour les valeurs extrêmes de ces dernières, nous assistons à un recoupement entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques. Nous pouvons donc en conclure dès à présent que le quatrième coefficient reste insuffisant pour des pressions très élevées.

Le fait que nous obtenions des valeurs trop grandes de la célérité est la conséquence de la représentation imparfaite que nous avons adoptée. En effet, la véritable valeur de ce coefficient est nécessairement plus faible, car le modèle des sphères rigides exclut la possibilité d'approche des molécules à des distances inférieures à σ au cours des chocs.

Nous avons substitué à cette valeur de D_0 la valeur 0,210, que nous avons supposée indépendante de la température, faute de données sur les variations de $D(T)$.

La valeur 0,210 adoptée pour les trois gaz étudiés : argon, azote et méthane, a été choisie en comparant les valeurs des PV et des célérités du son : 1^o expérimentales; 2^o calculées pour $D_0 = 0,2869$.

Considérons une modification de D_0 ; elle entraîne pour $\frac{PV}{RT}$ la modification :

$$\delta \left(\frac{PV}{RT} \right) = \frac{\delta D_0^*}{V^{*3}}$$

et pour la célérité :

$$\delta C = \frac{RT \gamma_0}{M} \left[\frac{4 \lambda_0 + 2}{2 \lambda_0 \gamma_0} \right] \frac{\delta D_0^*}{V^{*3}}$$

Soit respectivement pour des gaz mono et diatomiques :

$$\frac{\delta C}{C_0} = \frac{8}{5} \cdot \frac{\delta D_0^*}{V^{*3}} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C}{C_0} = \frac{12}{7} \cdot \frac{\delta D_0^*}{V^{*3}}$$

Pour le méthane, nous devons tenir compte de la variation avec la température du rapport des chaleurs spécifiques.

La nouvelle valeur correspond à un modèle de sphères rigides pour lequel le diamètre moléculaire est le σ du potentiel de Lennard Jones réduit de 3,5 %.

Ainsi que le montrent les figures 33, 34 et 35, cette correction permet une interprétation quantitative assez satisfaisante des célérités observées.

Il nous a semblé intéressant de comparer les coefficients numériques théoriques, donnant la célérité, aux coefficients purement empiriques, que nous avons obtenus précédemment. Pour cela, appelons a , b et c les facteurs numériques des termes en $1/V$, $1/V^2$ et $1/V^3$ de l'expression, donnant le carré de la célérité, en fonction des coefficients du viriel. La vitesse nous sera alors donnée par la relation :

$$C = C_0 \left[\frac{a}{2} \frac{1}{V} + \left(\frac{b}{2} - \frac{a^2}{8} \right) \frac{1}{V^2} + \left(\frac{c}{2} - \frac{ab}{4} - \frac{a^3}{16} \right) \frac{1}{V^3} \right]$$

V est ici exprimé en volumes Amagats.

Nous avons donc à comparer les termes :

$$B_v = C_0 \frac{a}{2} \quad C_v = C_0 \left(\frac{b}{2} - \frac{a^2}{8} \right) \quad D_v = C_0 \dots$$

aux coefficients B , C , D , des équations empiriques.

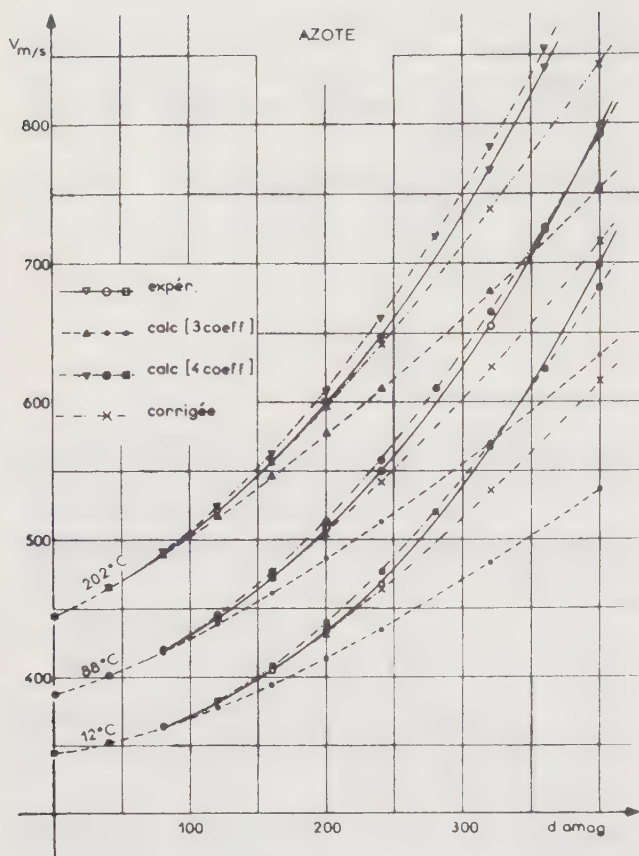


FIG. 33

Cette comparaison ne sera valable que si nous n'avons imposé aucune contrainte aux variations de ces coefficients, en fonction de la température. De plus, dans l'établissement des équations empiriques, nous avons supposé que le gaz était parfait aux faibles densités, ce qui nous avait permis d'écrire :

$$V_0^t = V_0^{t=0} (1 + at)^{1/2}$$

cette hypothèse n'est plus valable pour le méthane qui possède un γ_0 variable avec la température. Nous avons comparé les deux séries de coefficients dans le cas de l'azote. Nous trouvons des valeurs qui dans l'un et l'autre cas sont absolument du même ordre de grandeurs. Par exemple, pour la température de 50° C, nous avons :

$$\begin{aligned} B_v &= 22,467 \cdot 10^{-2} & \text{et} & & B &= 22 \cdot 10^{-2} \\ C_v &= 11,609 \cdot 10^{-4} & & & C &= 12,2 \cdot 10^{-4} \\ D_v &= 3,599 \cdot 10^{-6} & & & D &= 1,541 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Pour les autres températures, l'accord est analogue. Nous avons fait des calculs simi-

lares, pour le méthane, en tenant compte des variations du rapport des chaleurs spécifiques, aux pressions faibles en fonction de la température. L'ordre de grandeur se conserve aussi dans ce cas.

Par conséquent, nous voyons que les vitesses des ultra-sons sont susceptibles de nous donner des renseignements relatifs aux actions intermoléculaires. Elles semblent, de plus, être un moyen extrêmement sensible pour éprouver les valeurs théoriques des coefficients du viriel et de leurs dérivées. Il faut noter que l'hypothèse que nous avons faite, au sujet du 4^e coefficient, se trouve confirmée; valeur trop importante de ce dernier et variation très faible en fonction de la température. Il serait nécessaire, pour avoir une idée plus précise de ces coefficients, d'effectuer des mesures à de très faibles pressions. Dans ces conditions, il serait possible de déterminer directement, à partir de la célérité, avec une bonne précision, les coefficients du viriel d'ordre peu élevé.

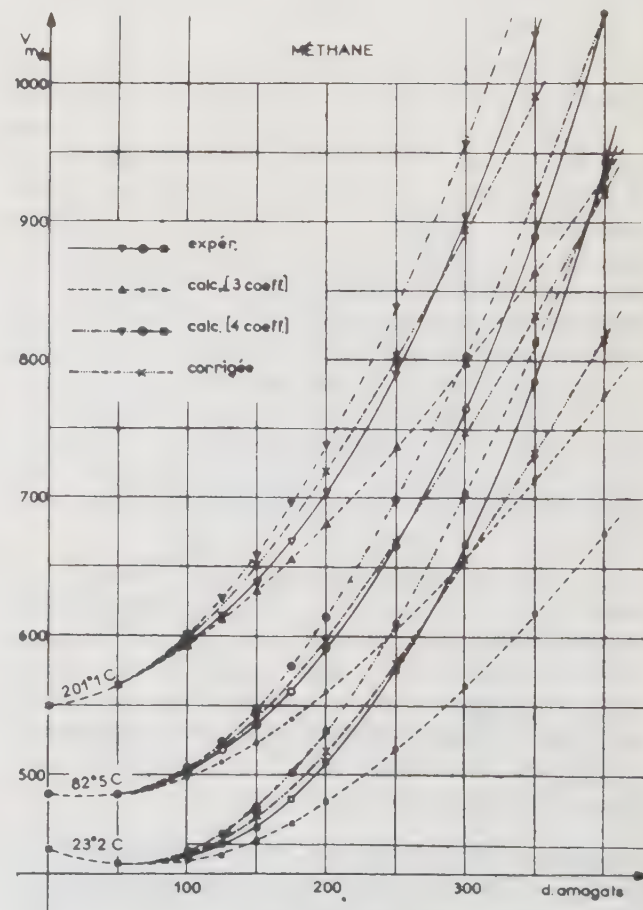


FIG. 34

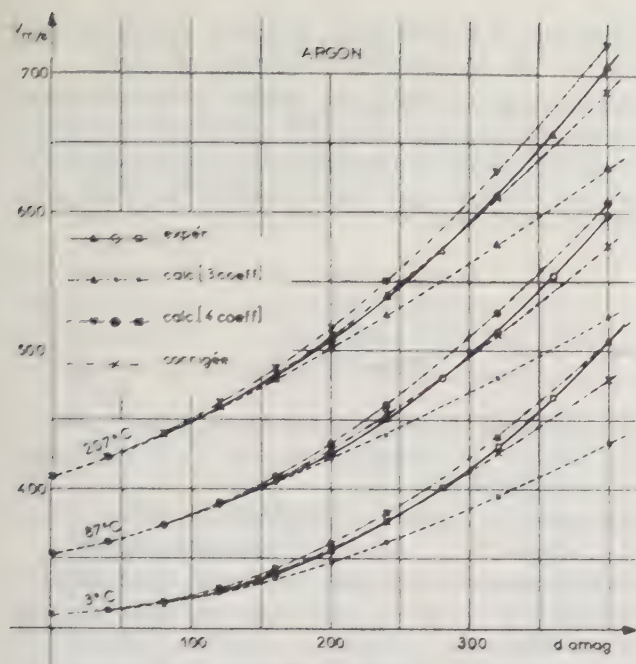


FIG. 35

Dans les tableaux XXII, XXIII et XXIV sont consignées les valeurs obtenues suivant les différents modes de calculs précités.

TABLEAU XXII

Argon (1)

d	3°	27°	63°	87°	123°	147°	183°	207°
0	309,5	322,7	341,7	353,5	370,8	381,9	397,9	408,2
	312,5	327,5	349	362	381	394	411	422,5
40	310	326	348	362	380	392	408	421
	312,5	327,5	348	362	381	393,5	411	422,5
	319	336	352	374,5	395	408	428	439
80	315	335	352	376	392	405	423,5	438
	317,5	333	352	373	394	408	427	439
	329	347,5	374	390	413	427	448	462
120	325	346	371	390	408	422	443	456
	324	345	370	386	409	424	445	457
	343	363	391,5	409	434	450	472,5	487
160	339	360	387	404	428	443	468	479,5
	336	358	385	400,5	427	442	462,5	479
	361	383	413	433	460	477	500	516
200	355	377	405	425	451,5	468	491,5	508
	349	370,5	400,5	424	446	462,5	486	501

(1) Les chiffres de la première ligne correspondent aux valeurs de la célérité calculée avec 4 coefficients de Viriel; ceux de la seconde ligne sont les valeurs expérimentales; la dernière ligne donne les résultats obtenus avec 3 coefficients de Viriel.

d	3°	27°	63°	87°	123°	147°	183°	207°
240	383	407	444	460	489	507	533	550
	376	400	431	450,5	478	496	521	538
	362,5	386,5	418,5	438	466	484	509	525
	437	466	503	526,5	559,5	580	611	629
320	430	456	491	513	544	564,5	593,5	611,5
	394	422	458	480	511	531	559	576,5
	505	536,5	580	607	644	668	701	722,5
400	506,5	535	574	598	632	654	686	706,5
	433	467	502	526	561	582	613	632

TABLEAU XXIII

Azote (1)

d	12°	50°	88°	126°	164°1	202°1
0	344	366,5	387,5	417,5	426,5	444,5
40	352	377,5	401	424	445	465,5
	364,5	393,5	420	444,5	469	491
80	364,5	393	420	445	468	490
	362,5	393,5	417	442	467	488
	383	415,5	445	473	499	524
120	381	414	442	469	494	520
	376,5	409	438,5	466	491,5	516,5
	408	443,5	476,5	507	535	563
160	404	439	471,5	501	529	556
	393,5	429	461	491	518,5	546
	439	478	514	547	587	608
200	433	472	508	540	570	600
	413	451	486	518	548	577
	476,5	519	558	594	627,5	660,5
240	466	511	549	584	616	646
	434	475	512,5	547	578,5	616
	568	619	664,5	706,5	745,5	783,5
320	566	613	654	693	730,5	767
	483	528,5	570,5	609	645	679,5
	682,5	740	792	841	886	930
400	699	750	797	840	881	921
	536	587	633	676	715	753,5

TABLEAU XXIV

Méthane (1)

d	23°2	82°5	148°1	201°1
0	441,8	485	519	549
	436,5	486	528	565
50	-	-	-	-
	436	485	527	564

$\frac{t^\circ}{d}$	23°2	82°5	148°1	201°1
100	445	506	557	601
	442	505	554	592,5
	437,5	498	548	592,5
125	457,5	524	579	627
	450	518	571	613
	443,2	509	564	611
150	476,5	547	607,5	659
	461,5	536	594	639
	453	522,5	581,5	632
175	501	578	641	696
	482	560	622	668,5
	465	540	602	655
200	532	613,5	680	738,5
	509	591	655	704,5
	481	560	624,5	689,5
250	609	699	774	839
	575,5	665	735	790
	519	605	675	736,5
300	703,5	803	885	957
	666	765	842	904,5
	565	657	732	798
3500	813	921	1013	1090
	784	890	973	1037
	618	714,5	794,5	864
400	934	1052	1151	1238
	944	1051	-	-
	676	776	861,5	934

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre en œuvre une installation susceptible de supporter des pressions importantes de gaz à des températures élevées. Comme nous l'avons vu, de légères modifications techniques permettront d'étendre le domaine d'investigation.

Nos résultats apportent les premières données sur les mesures directes de la célérité des ultrasons dans les gaz très fortement comprimés. De ces résultats, il nous a été possible de tirer une vérification très instructive des coefficients du viriel. Cependant, comme aucune dispersion n'a été observée, nous ne pouvons obtenir des renseignements sur le mécanisme de la relaxation des molécules.

Il est probable que la mesure de l'absorption sera un moyen plus sensible pour l'étude de ces

processus. L'installation actuelle ne nous permet pas de réaliser ces mesures.

Nous pensons donc que, dans l'avenir, il serait nécessaire de construire un appareil susceptible de permettre la continuation vers cette nouvelle voie, de l'étude que nous venons de vous soumettre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] EDELMANN A. — *Ann. der Phys.*, 1900, **2**, 469.
- [2] ROSICKY W., SITZUNGSBERG D. — *Wien Akad.*, 1876, **73**, 11.
- [3] LODGE O. — *Nature*, 1888-1889, **39**, 471.
- [4] ALTBERG W. — *Ann. der Phys.*, 1907, **23**, 267.
- [5] NEKLEPAJEV N. — *Ann. der Phys.*, 1911, **35**, 175.
- [6] CURIE P. et J. — *C.R.*, 1880, **91**, 294; 1881, **92**, 186.
- [7] LIPMANN G. — *Ann. de Phy. et de Chimie*, 1881, **24**, 145.
- [8] PIERCE G. — *Proc. Am. Acad. Sci.*, 1928, **63**, 1.
- [9] PIERCE G. — *Proc. Am. Acad. Sci.*, 1925, **60**, 271.
- [10] HUBBARD et LOOMIS. — *Phil. Mag.*, 1928, **5**, 1177.
- [11] KLEIN E. et HERSCHBERGER W. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1262; 1931, **37**, 760.
- [12] LOOMIS et HUBBARD. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1928, **17**, 295.
- [13] REID C. D. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 814.
- [14] FOX F. E. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 973.
- [15] HUBBARD J. C. — *Phys. Rev.*, 1931, **36**, 1688; 1931, **38**, 1011; 1934, **46**, 525.
- [16] GROSSMANN. — *Physik Zeits.*, 1931, **32**, 222.
- [17] QUIRK et ROCK. — *Rev. Sci. Inst.*, 1935, **6**, 6.
- [18] ANDREWS H. — *Rev. Sci. Inst.*, 1935, **6**, 167.
- [19] PITT et JACKSON. — *Can. J. Research*, 1935, **12**, 686.
- [20] SWANSON J. — *Rev. Sci. Inst.*, 1933, **4**, 603.
- [21] RAILSTON et RICHARDSON E. — *Proc. Phys. Soc.*, 1935, **47**, 533.
- [22] LUCAS R. et BIQUARD P. — *C.R.*, 1932, **194**, 2132.
- [23] DEBYE et SEARS. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1932, **18**, 409.
- [24] BECKER H., *Hochfreq. und Electroakus.*, 1936, **48**, 89.
- [25] NOMOTO D. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1936, **18**, 402; 1937, **19**, 337.
- [26] BACHEM et HIEDEMANN. — *Zeits. für Physik*, 1934, **89**, 502; 1936, **94**, 68.
- [27] BAZULIN P. — *Ziets. Sowjetunion*, 1935, **8**, 354.
- [28] BACHEM, HIEDEMANN et ASBACH. — *Zeits. f. Physik*, 1934, **37**, 734.
- [29] TAWIL. — *C.R.*, 1930, **191**, 92.
- [30] HIEDEMANN et ASBACH. — *Physik Zeits.*, 1933, **34**, 734; 1934, **35**, 26.

- [31] HIEDEMANN et OSTERHAMMEL. — *Zeits. f. Physik*, 1934, **90**, 322.
- [32] HIEDEMANN, HOESCH et ASBACH. — *Zeits. f. Physik*, 1937, **107**, 273.
- [33] SCHENER et OSTERHAMMEL. — *Zeits. f. Physik*, 1937, **107**, 560.
- [34] BAER R. — *Helv. Phys. Acta*, 1936, **9**, 678; 1937, **10**, 311.
- [35] BIQUARD P. — *C.R.*, 1938, **206**, 897.
- [36] BIQUARD P. — *Rev. Acoust.*, 1939, **8**, 130.
- [37] HOLTON G. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 1407.
- [38] VAN ITTERBECK et MARIENS. — *Physica*, 1937, **4**, 207.
- VAN ITTERBECK et DANDONNING. — *Physica*, 1943, **10**, 481.
- [39] MAYPER et HERLIN. — *Phys. Rev.*, 1935, **89**, 523.
- [40] SCHNEIDER et THIESSEN. — *Can. J. Research*, 1950, **28**, 509.
- [41] PUSAT. — *Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul*, 1952, **17**, 46.
- [42] HUBBARD et HODGE. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 194.
- [43] RICHARDS et REID. — *J. Chem. Phys.*, 1934, 206.
- [44] STEWARD E. S. et STEWARD J. L. — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1952, **24**, 194.
- [45] HERGET. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 537.
- [46] NOURY J. — *C.R.*, 1951, **233**, 516; 1952, **234**, 303; *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 831.
- [47] CHYNOWETH et SCHNEIDER W. G. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1566.
- [48] SCHNEIDER W. G. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1300; *Canadian J. of Chem.*, 1951, **29**, 243.
- [49] PARBROOK et RICHARDSON. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 437.
- [50] ANDERSON et DELSASSO. — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1951, **23**, 429.
- [51] KLING, NICOLINI et TISSOT. — *C.R.*, 1952, **234**, 708.
- [52] LUCAS et BIQUARD. — *J. Phys. Rad.*, 1932, **3**, 464.
- [53] AUMONT R. — *Rev. Gén. de l'Electricité*, 1950, **59**, 175.
- [54] MICHELS, HUB, WIJCKER et H. K. WIJCKER. — *Physica*, 1949, **15**, 627.
- [55] LUNBECK, MICHELS et WOLKERS. — *Appl. Sci. Res.*, 1952, **A 3**, 197.
- [56] KVALNES et GADDY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 394.
- [57] BEATTIE, KAY et KAMINSKY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1589.
- [58] HUBBARD et HODGE. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 979.
- [59] LACAM A. et NOURY J. — *C.R.*, 1953, **236**, 589.
- [60] LACAM A. et NOURY J. — *C.R.*, 1953, **236**, 2039.
- [61] LEVCHENKO. — *J. Fiz. Khimii. U.R.S.S.*, 1944, **18**, 453.
- [62] LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 351.
- [63] LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 427.
- [64] W. B. JEPSON et ROWLINSON J. S. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1599.
- [65] HODGE. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 974.
- [66] HUBBARD et HODGE. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 978.
- [67] KNUDSEN. — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1931, **3**, 126.
- [68] KNUDSEN. — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1933, **5**, 112.
- [69] KNUDSEN. — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1935, **6**, 199.
- [70] LAMBERT et ROWLINSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **204**, 424.
- [71] LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 830.
- [72] NOURY J. et LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 301.
- [73] NOURY J. et LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 698.
- [74] LACAM A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 426.
- [75] KUSS. — *Z. Angew. Physik.*, 1952, **4**, 207.
- [76] LACAM A. et BERGEON R. — *Journ. Rech. C.N.R.S.*, 1955, **6**.
- [77] MICHELS, WOUTERS et DE BOER. — *Physica*, 1934, **1**, 587.
- [78] MICHELS, WOUTER et DE BOER. — *Physica*, 1936, **3**, 585.
- [79] MICHELS et NEDERBRAGT. — *Physica*, 1936, **3**, 569.
- [80] MICHELS et NEDERBRAGT. — *Physica*, 1935, **2**, 1000.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

FORCES INTERMOLECULAIRES DE TRANSFERT EN CHARGE

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} Décembre 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÈRES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS SOUMISES PAR LA FACULTÉ

FORCES INTERMOLECULAIRES DE TRANSFERT EN CHARGE

Vo et approuvé
Paris le 1^{er} Décembre 1955
En l'honneur de la Faculté des Sciences
J. VERTS

Vo et l'ont approuvé
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean SARRAILH

